Prüfung einer Methode und Apparatur zur Messung der komplexen Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Elektrolytlösungen bei 14 GHz

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Hermann Rau

aus Faurndau

1964

7848

Prüfung einer Methode und Apparatur zur Messung der komplexen Dielektrizitätskonstanten von Wasser und Elektrolytlösungen bei 14 GHz

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

Hermann Rau

aus Faurndau

1964

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 15.Mai 1964

D e k a n : Professor Dr. P. R o q u e t t e

1. Berichterstatter: Professor Dr. G. K o r t ü m

2. Berichterstatter: Professor Dr. H. K r ü g e r

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. G. Kortüm, danke ich für die Überlassung dieses interessanten Themas und für seine ständige, großzügige Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Zielsetzung 1

B. Einleitung 3

Einiges über Hohlrohre 6

C. Meßprinzipien 9

D. Planung der Apparatur 11

Resonatoren 19
Berechnung des Resonators 20
Einflüsse durch Belastung des Kreises 24
Einfluß der Temperatur 25
Einfluß der Feuchtigkeit 26

E. Beschreibung der Apparatur 26

Meßprinzip 26
Elektronischer Teil 27
Mikrowellenteil 30
Thermostatisier- und Fülleinrichtung 34
Konstruktion des Resonators 37

F. Messungen 40

Meßvorgang 40
Meßergebnisse 41
Ergebnisse und Diskussion 43

G. Zusammenfassung 48

Anhang

Auswerteverfahren für den kreiszylindrischen Hohlraumresonator mit axialer Probe 50

Lebenslauf 64

A. Zielsetzung

Die Theorie der interionischen Wechselwirkung von P. DEBYE und E. HÜCKEL geht von fünf Voraussetzungen aus. Eine ist die Gleichheit der statischen Dielektrizitätskonstanten von Lösung und reinem Lösungsmittel. Das mit diesen Annahmen abgeleitete Quadratwurzelgesetz für die elektrolytische Leitfähigkeit von DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER

$$\Lambda_c = \Lambda_o - A\sqrt{c}$$

ist ein Grenzgesetz: es gibt die Verhältnisse für Konzentrationen, die kleiner sind als 10^{-3} molar, befriedigend wieder, versagt aber bei höheren Konzentrationen. Es wurden viele Ansätze gemacht, um seine Gültigkeit in das Gebiet konzentrierterer Lösungen auszudehnen, wobei meist eine der fünf Voraussetzungen durch vernünftige Annahmen oder neue Meßergebnisse modifiziert wurde.

Will man die Konzentrationsunabhängigkeit der DK als Voraussetzung fallen lassen, so müßte man Vorstellungen über den Zusammenhang zwischen DK und Konzentration und darüber hinaus eventuell über den Einfluß der individuellen Ioneneigenschaften auf die DK entwickeln. Von besonderer Wichtigkeit wäre dies für die Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit in Lösungsmittelgemischen, wo man in manchen Fällen eine auswählende Solvatation der Ionen beobachtet. Das Nächstliegende wären direkte Messungen. Leider sind DK-Messungen in leitenden Flüssigkeiten nach den üblichen Methoden unmöglich, da niederfrequente Felder sofort zusammenbrechen. So beschränkten sich seither die Arbeiten, in denen ein Einfluß der DK auf das DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER'sche Grenzgesetz diskutiert wird, meist auf empirisch aufgestellte Formeln, in denen die statische DK des Lösungsmittels mit verschiedenen Potenzen der Konzentration kombiniert wird [1].

---

1) G. KORTÜM, Lehrbuch der Elektrochemie, Kap. V, Weinheim 1957.

Auch eine neue Zelltheorie der elektrolytischen Leitfähigkeit von G. MURPHY[2], die auf ein Kubikwurzelgesetz hinausläuft, benötigt die Abhängigkeit der DK von der Konzentration. MURPHY benutzt eine lineare Abnahme, für die er die ersten indirekten Messungen von J.B. HASTED, C.H. COLLIE und D.M. RITSON[3] als Stütze anführen kann.

In der nach dem zweiten Weltkrieg entwickelten Mikrowellentechnik ist uns nun der Apparat in die Hand gegeben, um auch bei wässrigen Lösungen von Elektrolyten die statische DK zu bestimmen. Die Werte der komplexen DK im Dipersionsgebiet können nämlich auf die Frequenz Null extrapoliert werden[4]. So kann man den Theorien der elektrolytischen Leitfähigkeit die Konzentrationsabhängigkeit der statischen DK zur Verfügung stellen.

Im Rahmen des Programms unseres Laboratoriums mit dem Ziel, Methoden und Apparaturen zu finden und zu testen, die für systematische Messungen geeignet sind, fiel dieser Arbeit die Aufgabe zu, eine Apparatur zur Bestimmung der komplexen DK von Wasser und Elektrolytlösungen im Frequenzband 12-18 GHz zu planen, aufzubauen und sie auf ihre Leistungsfähigkeit zu prüfen. Insbesondere sollte ein kritischer Vergleich mit früher beschriebenen Versuchsanordnungen angestellt werden.

---

2) G. MURPHY und F.W. SMITH, Vortrag Nr. 33 bei der 62. Hauptversammlung der Dt. Bunsenges. f. Physikal. Chemie, Mainz, Mai 1963.

3) J.chem.Phys. 16, 1 (1948).

4) K.S. COLE und R.H. COLE, J. chem. Phys. 9, 341 (1941).

B. Einleitung

"Mikrowellen" wird die elektromagnetische Strahlung genannt, deren Frequenz zwischen ca. 500 MHz und dem infraroten Spektralbereich liegt. Das entspricht Vakuumwellenlängen zwischen 50 cm und 0,1 mm. In diesem Gebiet stoßen die Vorstellungen und die mathematischen und apparativen Konzeptionen der Hochfrequenztechnik und der Optik aneinander. Es ist sinnvoll, die Verhältnisse im Mikrowellengebiet in der Darstellung der Elektrotechnik zu beschreiben, also z.B. Ersatzschaltbilder zu verwenden, und es ist sinnvoll, die Darstellung der Optik zu benützen, also z.B. von Reflexionskoeffizienten, stehenden Wellen, Polarisation zu reden. Je nach dem zu beschreibenden Teilproblem wird die eine oder andere Sprache gesprochen, teilweise laufen beide ineinander.

Das andere Charakteristikum des Mikrowellengebiets liegt auf der apparativen Seite. Während in der Optik die Apparateabmessungen groß gegenüber der Wellenlänge und in der Wechselstromtechnik die Bauteile klein gegen die Wellenlänge sind, fallen im Mikrowellenbereich Apparatedimensionen und Wellenlänge in die gleiche Größenordnung. Entscheidend ist also eine hohe mechanische Präzision, in den kurzwelligen Bereichen sind die mechanischen Toleranzen der Bauteile die kritische Größe. Weiter können die Meßanordnungen nur für sehr schmale Bänder ausgelegt werden. Deshalb erfordert, außer in günstigen Fällen, jeder Meßpunkt seine eigene Apparatur.

Die Zwischenstellung zwischen Optik und Wechselstromtechnik wird deutlich, wenn man die im MW-Bereich übliche Art betrachtet, die elektromagnetische Energie in Wellenform in einem Hohlleiter oder Coaxialkabel zu transportieren. Die Welle pflanzt sich durch die Luft oder in einem anderen Medium fort, wird aber durch die metallische Umhüllung an der Ausbreitung in den freien Raum gehindert. In der Sprache der Optik wäre dies eine dauernde Spiegelung

zwischen den Wänden des Hohlleiters, wobei nur die Strahlungskomponente in Leitungsrichtung den Energietransport besorgt. Elektrotechnisch ist dies eine Leitung, deren Widerstand, Induktivität und Kapazität allerdings nicht in einzelnen Schaltelementen lokalisiert, sondern längs der Leitung "verteilt" sind. Dennoch können die Verhältnisse in einer solchen Leitung mit diesen Größen (meist in einem Ersatzschaltbild konzentriert dargestellt) beschrieben werden.

Der sehr wichtige Begriff der "Anpassung" z.B. ist dadurch charakterisiert, daß der komplex dargestellte Wechselstromwiderstand, die Impedanz, der beiden aneinander anzupassenden Leitungsstücke in der gewählten Bezugsebene gleich sein muß. Da man Widerstände bekanntlich transformieren kann, besteht der Vorgang der Anpassung darin, mittels eines Impedanztransformators die eine Impedanz so zu ändern, daß sie in der Bezugsfläche der anderen in Real- und Imaginärteil gleich ist. Dann ist die Energieübertragung maximal.

Von der vielleicht etwas anschaulicheren optischen Seite her gesehen müssen bei der Anpassung zusätzliche Reflexionsstellen so in die Leitung gebracht werden, daß die Reflexionen an ihnen und dem anzupassenden Leitungsteil so zur Interferenz kommen, daß sich die rücklaufenden Wellen auslöschen.

Dieses Nebeneinander hat große Vorteile, wenn man Teile der Apparatur berechnen will. Es ist z.B. einfacher, eine Leitung nach elektrischen als nach optischen Methoden zu behandeln. Dagegen wird man z.B. bei der Berechnung von Resonatoren die optische Behandlung vorziehen. Interessiert man sich jedoch für ein resonanzfähiges System als Leitungsteil oder für den Einfluß der koppelnden Leitung auf den Resonator, so wird man hier wieder zur Beschreibung der Elektrotechnik übergehen. Das Verhalten der Materie im elektrischen Feld wird durch ihre Dielektrizitätskonstante ε beschrieben. In Wechselfeldern tritt zwischen

haben. Bei einer Dipolflüssigkeit kennt man die Resonanzabsorptionen des optischen Spektrums der Elektronenübergänge und des IR-Spektrums der Molekülschwingungen und das Gebiet der Dipolrelaxation im Mikrowellenbereich. Für Elektrolytlösungen wurde ein weiteres Dispersionsgebiet bei Radiofrequenzen gefunden, das der Relaxation der Ionenwolke zugeschrieben wird[6].

Einiges über Hohlrohre

Bei Frequenzen über 10 GHz werden normalerweise Hohlrohre als Leitungen benutzt. Im Handel sind genormte Rechteckhohlleiter mit dem Seitenverhältnis 1:2.

Für die Wellengleichungen lassen sich unter Berücksichtigung der durch die Hohlrohrdimensionen gegebnen Randbedingungen eine elektrische und eine magnetische Lösung finden. Die magnetische Lösung ist dadurch ausgezeichnet, daß allein das Magnetfeld eine Komponente in Fortpflanzungsrichtung hat, das elektrische Feld nur Komponenten in der Querschnittsfläche. Bei der elektrischen Lösung sind die Verhältnisse umgekehrt. Jede der beiden Lösungen besteht aus einer doppelten Vielfalt von Wellen, deshalb werden sie doppelt indiziert: H_{mn} (engl. TE_{mn} = transversal electric) und E_{mn} (engl. TM_{mn}). Die beiden Indices geben die Anzahl der Halbperioden in den beiden Kantenrichtungen des Rechteckquerschnitts an.

Normalerweise wird nur die magnetische, manchmal auch die elektrische Grundwelle benutzt, die H_{01}- und E_{11}- Moden. Durch die besonderen Bedingungen, die der Welle im Hohlrohr auferlegt werden, verhält sie sich anders als im freien Raum. Die Frequenz bleibt auch im Rohr dieselbe,

---

6) J. [illegible] and D.J. CRISP, Trans. Faraday Soc. 42A, 186 (1946).

dagegen ist die Wellenlänge von den Dimensionen und der Mode abhängig. Für die H-Moden ist

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{m\lambda}{2a}\right)^2 - \left(\frac{n\lambda}{2b}\right)^2}} \quad (1)$$

wobei λ_g die Rohrwellenlänge, λ die Vakuumwellenlänge, a und b die Rohrkantenlängen und m und n die Modeindices sind. Mit dieser Bedingung ist dann natürlich auch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit im Hohlrohr von dessen Dimensionen abhängig. Es gibt eine Vakuumwellenlänge, für die

$$\lambda^2\left[\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2\right] = 1$$

und damit $\lambda_g = \infty$, was bedeutet, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit Null sein muß. Es gibt also eine Grenz- oder kritische (Vakuum)Wellenlänge, für die kein Energietransport durch das Rohr mehr möglich ist.

$$\lambda_c = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2b}\right)^2}} \quad (2)$$

Es hat so jede Mode für ein bestimmtes Rohr eine eigene Grenzwellenlänge und andererseits jedes Rohr für eine gegebene Mode eine bestimmte "cut-off"- Frequenz.

Eine häufig benutzte Beziehung ist

$$\frac{1}{\lambda_g^2} = \frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \quad (3)$$

Die Hohlleiterwellen sind polarisiert, d.h. die Feldkomponenten haben eine feste Richtung im Hohlrohr. Man kann also nach Wunsch ein E- oder H-Feld erregen. Indem man einen elektrischen Dipol parallel zu den elektrischen

Feldlinien oder eine Koppelschleife so in den Hohlleiter bringt, daß die Magnetfeldlinien sie durchsetzen, kann man Coaxialkabel und Hohlleiter koppeln. Hohlleiter untereinander oder Hohlleiter und Resonatoren werden über Löcher oder Schlitze in geeigneten Positionen gekoppelt.

Die Fortpflanzungskonstante einer bestimmten Mode im Hohlrohr

$$\gamma = \alpha + i\beta$$

ist komplex zusammengesetzt aus der Phasenkonstanten $\beta = 2\pi/\lambda_g$ und der Dämpfungskonstanten α. Die Metalloberflächen haben ja keine unendliche Leitfähigkeit, die Wandströme der Welle setzen einen Teil der Strahlungsenergie in Joule'sche Wärme um. Die Dämpfung hängt außerdem noch von der Mode selbst ab (höhere Wellentypen haben immer größere Verluste als niedere) und vom Verhältnis der Frequenz zur Grenzfrequenz: wenn λ sich λ_c nähert, wächst α.

Die Wandstromverluste sind aber i.a. bei Materialien hoher Leitfähigkeit und polierten Oberflächen so gering, daß sie für kurze Leitungen vernachlässigt werden dürfen. In charakteristischer Weise wird die Fortpflanzungskonstante aber beeinflußt, wenn man das Hohlrohr mit einer Substanz füllt.

Ausführliche Darstellungen und Eigenschaften anderer Leitungselemente werden in den Standardwerken gegeben[7].

---

7) G. KLAGES, Einführung in die Mikrowellenphysik, Wiss. Forschungsber., Naturwiss. Reihe, Bd. 64, Darmstadt 1956. C.G. MONTGOMERY, Technique of Microwave Measurements, MIT Radiation Lab. Ser., New York und London, 1947. F.J. TISCHER, Mikrowellen-Meßtechnik Techn. Physik in Einzeldarst. hrsg. v. W. MEISSNER, Berlin/Göttingen/Heidelberg und München 1958.

C. Meßprinzipien

Untersuchungen der elektromagnetischen Stoffkonstanten können nach drei Prinzipien durchgeführt werden:

1. Transmissionsmethoden
2. Reflexionsmethoden
3. Resonatormethoden

Ich beschränke mich auf nicht ferromagnetische Stoffe, bei denen $\mu \approx 1$ ist. Um die komplexe DK zu ermitteln, sind stets zwei Meßgrößen nötig, im allgemeinen eine Länge bzw. Frequenz und eine Energie. Die Wahl der Versuchsanordnung wird sich danach richten, welche Größen mit den vorhandenen Mitteln am genauesten zu messen sind und ob für diese Methode ein Auswerteverfahren bekannt ist, das aus den Meßwerten die Stoffkonstanten zu berechnen erlaubt.

Vom Apparativen her können die Methoden in Gruppen nach den obigen Prinzipien zusammengefaßt werden:

1. a) Einfache Transmissionsmethoden, bei denen wie in der Optik der Absorptionskoeffizient $\varkappa$ direkt aus der Energieabnahme beim Durchgang einer fortschreitenden Welle durch das Medium erhalten wird[8].

   b) Transmissionsmethoden, die sich die Abhängigkeit der Fortpflanzungskonstanten von den Hohlleiterdimensionen zunutze machen und daraus ε' und ε'' erhalten[8].

   c) Brückenmethoden, bei denen die Änderung der Phase und Dämpfung der fortschreitenden Welle im Medium durch geeichte Phasenschieber und Dämpfer kompensiert wird[9].

---

8) C.H. COLLIE, D.M. RITSON und J.B. HASTED, Trans Faraday Soc. 42A, 129 (1946).

9) T.J. BUCHANAN, Proc. Instn. Elec. Engrs (London) 99,III 61 (1952).

2. a) Meßleitungsmethoden, bei denen die Welle an einer oder mehreren Grenzflächen des Mediums reflektiert wird und die sich ausbildende stehende Welle in verschiedenster Weise ausgemessen wird [10) 11)].

   b) Interferometrische Methoden, bei denen mit freien Raumwellen die Abhängigkeit der Energie nach Reflexion am Medium von dessen Schichtdicke gemessen wird[12)].

3. a) Transmissionsmethoden, bei denen die Eigenschaften des Resonators, z.B. die durchgekoppelte Energie als Funktion der Frequenz (bei festen Dimensionen) oder Resonanzlänge (bei fester Frequenz), aufgenommen werden[13)].

   b) Resonanzmethoden, bei denen meist in Brückenschaltung die Frequenz- oder Längenabhängigkeit der Reflexion aufgezeichnet wird.

   c) Absorptionsmessungen, bei denen der Resonator als Reaktionstyp konstruiert ist (siehe S. 18).

Für diese Arbeit wurde eine Resonator-Transmissionsmethode gewählt.

---

10) Übersicht: F.F. BOS, Diss. Leiden 1958.

11) Beispiele: W.M. HESTON, A.D. FRANKLIN, E.J. HENNELLY und C.P. SMYTH: J.am.chem.Soc. 72, 3443 (1950); J.P. POLEY, Appl. Sci.Res. B4, 337 (1955); F.J. CRIPWELL und G.B.B.M. SUTHERLAND, Trans.Faraday Soc. 42A, 149 (1946).

12) W.E. VAUGHAN, K. BERGMANN und C.P. SMYTH, J.Phys.Chem. 65, 94 (1961).

13) R.P. PENROSE, Trans. Faraday Soc. 42A, 108 (1946); W. JACKSON und J.G. POWLES, Trans. Faraday Soc. 42A, 101 (1946) und viele andere

D. Planung der Apparatur

Die Literatur über die Bestimmung der komplexen DK von Wasser und Elektrolytlösungen im MW-Bereich ist sehr spärlich. Seit 1900 sind zwar eine Reihe von Arbeiten auch im Hochfrequenzgebiet erschienen (Zusammenstellungen bei [14]), aber erst nach den Entwicklungen in der Folge des 2. Weltkrieges konnte auch der dm- und cm-Bereich gründlich untersucht werden.

In der westlichen Welt gibt es nur eine Arbeitsgruppe, die sich systematisch mit Wasser und wässrigen Lösungen befaßt hat. Der Anstoß dazu scheint aus der Medizin gekommen zu sein, die sich für das Verhalten menschlichen Gewebes im VHF-Feld interessierte. Diese Gruppe wird durch die Namen HASTED, COLLIE und RITSON und BUCHANAN[9] repräsentiert. Sie und ABADIE[15] haben die Apparaturen entwickelt, derer sich mit einigen Variationen die anderen Forscher bedienten. In den USA wurden am MIT[16] und von CONNER und SMYTH[17] (deren Apparatur ein ähnliches Prinzip wie der ABADIE's zugrundelag) Dielektrizitätskonstanten von Wasser gemessen, eine systematische Bearbeitung wässriger Lösungen unterblieb jedoch.

Der Grund, weshalb es so wenige Arbeiten über Lösungen in Wasser und auch in Alkoholen gibt, wogegen in unpolaren Lösungsmitteln alle möglichen Stoffe auf ihr Relaxationsverhalten untersucht worden sind, dürfte wohl zum größten Teil an den apparativen Schwierigkeiten liegen, die da-

---

14) NBS-Circular 589, F. BUCKLEY und A.A. MARYOTT, Tables of Dielectric Dispersion Data for Pure Liquids and Dilute Solutions 1958; J.P. POLEY, Appl.Sci.Res. B4, 337 (1955); J.A. SAXTON, Proc.Roy.Soc. (London) A233, 474 (1952).

15) P. ABADIE, Trans. Faraday Soc. 42A, 143 (1946).

16) MIT, Tables of Dielectric Materials, Vol. III. Techn. Rept. No. 10 (1948) und Vol. IV, Techn.Rept. No. 57 (1953), Lab.Ins. Research.

17) W.P. CONNER und C.P. SMYTH, J.am.chem.Soc. 65, 382 (1943).

durch bedingt sind, daß Wasser einen hohen Brechungsindex und große Verluste hat.

Bei der Planung der Apparatur mußten zwei Punkte berücksichtigt werden:

1. Die Apparatur sollte empfindlicher und die Messung genauer werden als die seither beschriebenen (Ziel: 0,1 % in ε' und ε'').
2. Die vorhandenen Apparate mußten eingesetzt werden können.

Als Sender stand ein HEWLETT-PACKARD Sweep Oscillator 687A mit Carcinotronröhre zur Verfügung. Diese Röhre hat den großen Vorteil gegenüber den Klystrons, daß sie sich über einen weiten Bereich frequenzmodulieren läßt, den großen Nachteil wesentlich schlechterer Frequenz- und Amplitudenstabilität. Drift und auch Sprünge bis zu mehreren 10^{-5} der eingestellten Frequenz waren üblich.

Die Schwierigkeiten, die der Sender verursacht, könnten am besten in einer möglichst symmetrischen Brückenanordnung umgangen werden. Diesen Weg hat BUCHANAN eingeschlagen[9]. Dazu muß man aber einen Dämpfer haben, der die Phase nicht schiebt und einen verlustlosen Phasenschieber. Solche Geräte standen mir nicht zur Verfügung, der Präzisionsdämpfer (P 382A) von HEWLETT-PACKARD bietet 3 % Genauigkeit und max. 3° Phasenschiebung, der angebotene Phasenschieber (P 885A) 4° oder 10 % Genauigkeit und 3 DB (1 DB = $20\log \frac{u_1}{u_2}$ = $10 \log \frac{E_1}{E_2}$) Dämpfung. Damit waren die Anforderungen, die an die Apparatur gestellt sind, nicht zu erfüllen.

Der Bau von Präzisionsphasenschiebern und -dämpfern, die nach den Angaben von BUCHANAN für unsere Apparatur geeignet gewesen wären, empfahl sich, abgesehen von feinmechanischen Schwierigkeiten, aus folgendem Grund nicht: Eine Abschätzung der nötigen Dämpfungen ergibt: Der Sender muß mit etwa 10 DB von der Leitung entkoppelt werden. Danach wird die Energie auf zwei Äste aufgeteilt. In dem einen verlangt der Cut-off-Dämpfer ca. 35 DB, damit er nur

in der Grundmode arbeitet. Die Entkoppelung der Empfangseinrichtung verlangt weiter 10 DB. Dieselbe Dämpfung muß im anderen Zweig liegen, da die Brücke ja abgeglichen werden soll. Über diesen 50-60 DB liegen dann die Meßeffekte. Bei einer Senderleistung von 10 mW stünden dann Energien von weniger als 10^{-8} W zur Messung zur Verfügung. Eine Empfangseinrichtung für diese Größenordnung mit der nötigen Genauigkeit gibt es in unserem Laboratorium nicht. Sie müßte Energien von weniger als 10^{-10} W erfassen können.

Eine Reflexionsmethode in Brückenanordnung würde eine geeichte Vergleichsimpedanz erfordern. Eine solche mit der nötigen Genauigkeit ist nicht im Handel und schwer zu bauen.

Die Methode, im Hohlleiter vor der Probe stehende Wellen auszumessen, wurde verworfen, da eine genügend genaue Meßleitung nicht vorhanden ist. In diesem Frequenzbereich ist es ohnehin nicht angezeigt, für Substanzen mit so hohem ε' und $tg\delta$ die Konstanten auf diese Weise zu messen. Eine Abschätzung der Effekte für eine Zelle unendlicher Länge läßt Stehwellenverhältnisse in der Größenordnung von 12 und Minimumsverschiebungen gegen Kurzschluß von ca. $150/u$ erwarten. Da die Genauigkeit der Meßleitung kaum mehr als $\pm 2/u$ beträgt, können nicht mehr als ± 1 % in den Meßgrößen erwartet werden. Dabei ist eine Frequenzkonstanz von ca. 5.10^{-6} und Amplitudenkonstanz von ca. 10^{-5} vorausgesetzt. Reichliche, meist bittere Erfahrungen auf diesem Gebiet wurden in unserem Laboratorium im X-Band gesammelt[18].

Für diese Arbeit habe ich eine Resonatormethode gewählt. Der Grund dafür ist, daß es heute möglich ist, mit kommerziellen elektronischen Zählern Frequenzen sehr genau, auf 10^{-7} zu messen. Die Lage des Maximums der Resonanzkurve

---

18) E. BÜCHLER, Diplomarbeit Tübingen 1963.

und die ihrer Wendepunkte gibt die nötigen Meßgrößen, die Resonanzfrequenz ν und die Güte Q. Die Güte eines Schwingkreises ist definiert als $Q = \frac{f}{\Delta f}$, wobei f die Resonanzfrequenz und Δf die Breite der Resonanzkurve in halber Höhe, die Halbwertsbreite, sind. Es war natürlich klar, daß die Fehler der Halbwertsbreite, die als Differenz zweier sehr großer Zahlen anfällt, um Ordnungen größer sein würde als die der Lage des Maximums. Die Differenz sollte aber doch wenigstens 10^3 bei siebenstelligen Meßzahlen betragen. Da Energiemessungen schwieriger sind als die der Frequenz, wurde der Versuch unternommen, eine absolute Energiemessung zu vermeiden.

Resonatormessungen mit Substanzen niederer DK und kleinen Verlusten sind in größerer Zahl durchgeführt worden[19]. Werden nun die Verluste größer, so verändert sich die Form der Resonanzkurve, sie wird breiter und flacher. Füllt man den Resonator im GHz-Bereich mit Wasser, so ist die Absorption so groß, daß eine Resonanz gar nicht mehr zu finden ist. Eine meßbare Resonanzkurve kann man aber erhalten, wenn man den Topf nicht ganz füllt, sondern kleine Mengen Substanz an eine definierte Stelle des Hohlraums bringt. In Vorversuchen wurde, in Übereinstimmung mit [20], die axiale Anordnung in einem kreiszylindrischen Resonator, der in der H_{01}- Mode schwingt, als die beste Möglichkeit erkannt. Für diese Meßanordnung, feste Dimensionen des Resonators bei variabler Frequenz, war ein Auswerteverfahren nicht bekannt. Für ähnliche Anordnungen[20) 21] hatten sich die MAXWELL-Gleichungen exakt lösen lassen.

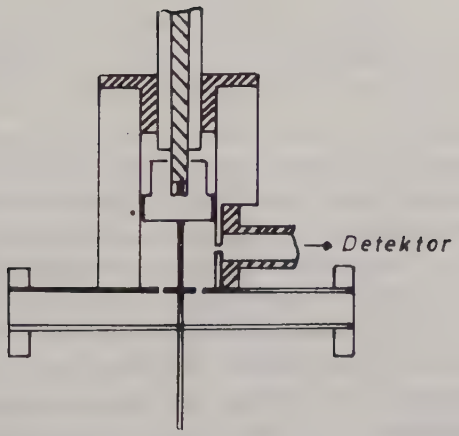
Als einzige Arbeit, die für Wasser und Elektrolytlösungen eine ähnliche Methode wie die von mir gewählte, erprobt, ist mir die Veröffentlichung von COLLIE, HASTED und RITSON[20]

---

19) z.B. W. ZEIL, J. HAASE und O. STIEFVATER, Ber.dt.Bunsenges. 65, 616 (1961) und viele andere (siehe auch 13)).

20) C.H. COLLIE, J.B. HASTED und D.M. RITSON, Proc.Phys. Soc. (London) 60, 71 (1948).

21) F. HORNER et al. J.Instn. Elec. Engrs. 93III, 53 (1946).



Resonator
von
COLLIE, HASTED u. RITSON

bekannt.

Ein kreiszylindrischer Resonator enthält in seiner Achse eine Glaskapillare. Diese sitzt am einen Ende im Zentrum eines verschiebbaren Kolbens, der es gestattet, die Länge des Resonators kontinuierlich zu ändern. Am anderen Ende hat das Röhrchen seine Führung im Zentrum der Bodenplatte des Resonators, genau in der Mitte zwischen den beiden Koppellöchern, und ist in einem dünnen Metallrohr verschiebbar durch den ankoppelnden Hohlleiter geführt. Die Kopplung erregt eine H_{01}-Schwingung im Resonator, die Frequenz ist durch Stabilisierung des Klystroms konstant 25 GHz.

Gemessen wird die Fortpflanzungskonstante im Mehrschichtenresonator. Es werden zwei aufeinanderfolgende Resonanzstellen durch Kolbenverschiebung aufgesucht. Diese ist ein direktes Maß für die Wellenlänge im Resonator und ergibt so ß. Die Genauigkeit liegt bei etwa 5.10^{-4}. Die Dämpfungskonstante α wird graphisch ermittelt. Die Energien, die im Bereich der Resonanzkurve gemessen werden, werden reziprok gegen das Quadrat der Breite der Resonanzkurve an dieser Stelle aufgetragen. Aus Steigung und Achsenabschnitt der resultierenden Geraden läßt sich ein Wert für einen Ausdruck gewinnen, der den Reflexionsfaktor des verschiebbaren Kolbens, die Resonatorlänge und die Dämpfungskonstante enthält. Hat man diesen Wert für zwei Resonanzstellen, so kann der Reflexionsfaktor eliminiert und die Dämpfungskonstante ausgerechnet werden.

Gegenüber einer früheren Arbeit[8)] ist die Frequenzstabilisierung durch eine Diskriminatorschaltung mit Vergleichsresonator verbessert worden. Mit einem Wellenmesser wurde die Konstanz auf 2.10^{-4} geprüft. Die Angabe einer Frequenzkonstanz von 2.10^{-7} dürfte wohl ein Druckfehler sein, da die Anforderung für eine Genauigkeit von 10^{-4} in der Längenmessung bei 10^{-4} auch in der Frequenz liegen und kein Gerät mit 10^{-7} erwähnt wird.

Beim Betrachten der bei [20] abgebildeten Resonanzkurve fällt auf, daß die Meßpunkte in einem Abstand von 4/u liegen, obwohl die Mikrometerschraube eine Teilung von 5/u hatte. Der Durchmesser der Meßpunktskreise soll doch wahrscheinlich ein Maß für die Fehlerbreite sein. Diese läge dann unter $\pm 1/u$. So resultiert eine schöne Resonanzkurve. Mit den Meßgrößen ß, mit ca. 5.10^{-2}% Fehler, und α, dessen Fehler hier nicht abgeschätzt werden kann, aber wesentlich größer sein muß, geht man in die Auswertung ein, in der die MAXWELL'schen Gleichungen für alle 4 Schichten des Resonators, für Metall, Luft, Glas und Substanz, gelöst sind. Aus den Rand- und Kontinuitätsbedingungen wird, von außen nach innen fortschreitend, der Brechungsindex der Probe errechnet, wobei eine Reihe von mathematischen und physikalisch erlaubten Vernachlässigungen gemacht werden. Die Rechnung scheint 4stellig durchgeführt zu sein. Aus einer Tabelle, in der die Funktion

$$\frac{1}{z}\,\frac{J_1(z)}{J_0(z)} = c$$

(wobei $z = x - iy$; $x \sim n$; $y \sim \varkappa$) nach Real- und Imaginärteil getrennt in Abhängigkeit vom Real- und Imaginärteil von z aufgeführt ist, muß interpoliert werden. Diese Interpolation müßte im vierdimensionalen Raum durchgeführt werden. Sie wird umgangen, indem man den aus einer einfachen Transmissionsmessung gefundenen Absorptionskoeffizienten einführt. Auf der Kurve, die durch den Schnitt z.B. des Imaginärteils der Funktion mit der Ebene y = const. entsteht, wird der zum Imaginärteil der Konstanten c gehörige Wert von x aufgesucht. Derselbe Wert für x müßte erscheinen, wenn man mit den Realteilen der Funktion und der Konstanten c rechnet. Umgekehrt könnte man bei bekanntem Brechungsindex n das zugehörige $\varkappa$ finden. Das Verfahren müßte also in sich konsistent sein, wenn man ein gefundenes n wieder in die Rechnung einführt. Bliebe kein Unterschied zwischen dem neu errechneten und dem aus dem anderen Experiment eingeführten $\varkappa$, so wäre dies ein Beweis, daß

es statthaft ist, ein fremdes $\varkappa$ einzuführen. Dieser nötige Beweis ist nicht geführt worden, die Messungen würden grundsätzlich erlauben, beide Konstanten gleichzeitig zu bestimmen.

Die Fehler, die in der Interpolation stecken, lassen sich hier nicht abschätzen.

Die Autoren haben eine seltsame Beobachtung gemacht, die sich nicht reproduzieren ließ. Bei Versuchen mit festen Resonatordimensionen und veränderlicher Frequenz bewege sich die Resonanzfrequenz mit zunehmender Dicke der Flüssigkeitssäule zunächst normal nach höheren Werten, um dann umzukehren und zu kleineren als dem der Leerresonanz zu gehen. Die Autoren versuchen, dies durch einen Abschirmeffekt zu erklären. Denn normalerweise bewegt sich die Resonanzfrequenz eines Topfkreises beim Einbringen von Substanz nach kleineren Werten[22]. Dies war auch das Ergebnis einer Prüfung bei meinem Versuchsaufbau: die Resonanzstelle wanderte nach tieferen Frequenzen, wenn eine dünne Kapillare mit Wasser gefüllt wurde. Der Effekt der Autoren müßte sich in irgendeiner Weise auch bemerkbar machen, wenn sie die Resonatordimensionen ändern und die Frequenz konstant halten. Auf jeden Fall müßten sie ihn in der Auswertung berücksichtigen, die Maxwell-Gleichungen dürften diesen Effekt wohl nicht beschreiben.

Es scheint mir, als sei die Fehlerangabe von 1 % im Brechungsindex ein wenig zu optimistisch, wenn man die Unsicherheit in α, die Ungenauigkeit in der Auswertung und die durch den Abschirmeffekt bedingte Unsicherheit bedenkt. Dabei sind die Toleranzen in den mechanischen Größen noch nicht berücksichtigt.

Diese Resonatormethode wurde in späteren Arbeiten[23] zur Bestimmung der Brechungsindices von Wasser und schwerem

---

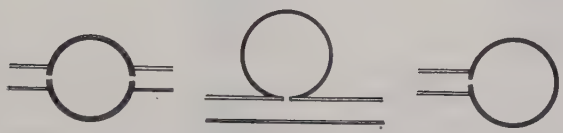
22) G.C. MONTGOMERY, loc.cit., p. 308.

23) C.H. COLLIE, J.B. HASTED und D.M. RITSON, Proc. Phys. Soc. 60, 145 (1948).

Wasser und von Elektrolytlösungen herangezogen. Die gefundenen Werte stimmten mit denen anderer Autoren nach anderen Methoden teilweise gut überein. In neueren Arbeiten[24] wurde jedoch der Methode von BUCHANAN der Vorzug gegeben.

Resonatoren

Es gibt grundsätzlich drei Möglichkeiten, einen Resonator an eine Leitung zu koppeln:



als Transmissionstyp als Reaktionstyp als Reflexionstyp

Einer stehenden Welle in einem Resonator ist eine weitere Randbedingung auferlegt, auch die Resonatorlänge muß ein ganzes Vielfaches der halben Wellenlänge im Resonator sein. Damit müssen die Moden im Resonator, von denen es wieder H- und E- Typen gibt, dreifach indiziert werden. Dabei stehen

l für die Anzahl der Wellen des circumferentialen Feldes E_Θ
m für die Anzahl der Halbwellen des radialen Feldes E_r
n für die Anzahl der Halbwellen des longitudinalen Feldes E_z

Bei Resonatormessungen wird normalerweise die Resonanzkurve aufgenommen, wobei eine Energiegröße gegen eine Länge oder Frequenz aufgetragen wird. Die Information, die sich

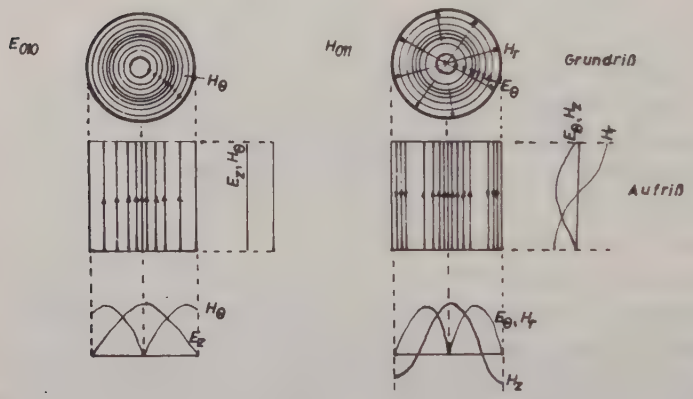
---

24) G.H. HAGGIS, J.B. HASTED und T.J. BUCHANAN, J.chem. Phys. 20, 1452 (1952).
E.H. GRANT, T.J. BUCHANAN und H.F. COOK, J.chem.Phys. 26, 156 (1957).

aus der Glockenkurve gewinnen läßt, ist die Resonanzstelle, bei uns die Resonanzfrequenz, und die Güte, das Verhältnis von Resonanzstelle zur Breite bei halber Energie.

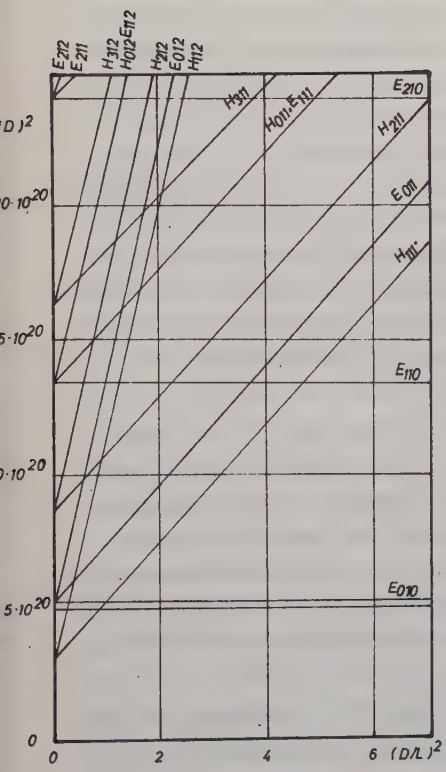
Berechnung des Resonators

Die Feldverteilung im kreiszylindrischen Resonator für die E_{010}- und die H_{011}- Mode ist[20)]

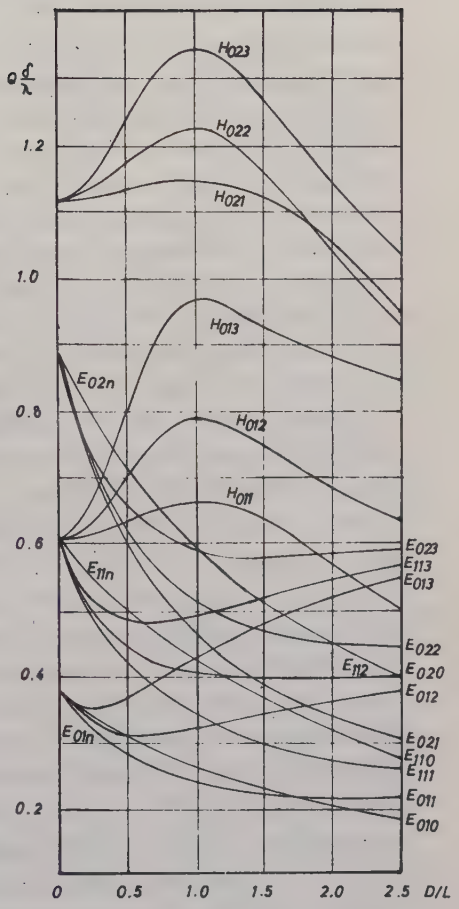


Für die H_{01n}- Mode wiederholt sich das Bild n mal in Richtung der z- Achse. Man sieht, daß in einer zentralen Kapillare die Substanz sich in einem steil ansteigenden Feld befindet. Deshalb muß auf die Geometrie der Kapillare großer Wert gelegt werden, ebenso auf die Justierung im Zentrum. Die E_{010}- Schwingung hat im Zentrum ein Maximum der elektrischen Feldstärke, ist also in dieser Anordnung für hoch absorbierende Stoffe ungeeignet.

Die mathematischen Verhältnisse bei axialer Probe im H_{01}- Resonator sind numerisch sehr kompliziert. Deshalb war es nicht möglich, durch Abschätzen mit angenäherten Konstanten die besten Dimensionen von Resonatur und Substanzsäule zu ermitteln. Durch Versuche mit verschiedenen Durchmessern



Modenkarte 1



Modenkarte 2

Abb. 1.

der Kapillare wurde ein günstiges Verhältnis gefunden. Es mußte ein Kompromiß zwischen den Forderungen nach guter Abgleichmöglichkeit und genügend Energie für den Empfänger geschlossen werden.

Zunächst wurden die Überlegungen für den Resonator ohne Probe angestellt. Die Zusammenhänge zwischen Länge, Durchmesser, Resonanzfrequenz und Güte sind in sog. Modenkarten[25) 26)] festgehalten. Aus diesen Karten kann man ersehen, daß die H_{01}- Moden die besten Kreisgüten geben und daß die H_{011} die günstigste ist, da sich ihr die wenigsten Störmoden überlagern. In der Modenkarte 1 (Abb. 1) wird ein Gebiet aufgesucht, in das ein Rechteck, das den gewünschten Abstimmgrenzen entspricht, so eingezeichnet werden kann, daß es allein die gewünschte Arbeitsmode enthält. Die Abstimmgrenzen sind dadurch streng gegeben, daß die nächste gleichartige Mode $H_{01(n+1)}$ nicht mehr hineinfällt. Gegen andersartige Moden kann man Maßnahmen ergreifen, diese kann man aber nicht ohne gleichzeitige Auslöschung der Arbeitsmode unterdrücken.

Die betrachteten Modenkarten gelten nur für ideale kreiszylindrische Resonatoren mit parallelen Endplatten. Jede mechanische Ungenauigkeit kann Störmoden mit der Arbeitsmode koppeln. Diese beeinträchtigen die Messung nur dann nicht, wenn die Störmode außerhalb der Arbeitsresonanzkurve liegt und innerhalb dieses Frequenzbereichs die Koppelung der Arbeitsmode mit der Störmode frequenzunabhängig ist. Das kann man aber meist nicht erwarten.

Um die Störmoden zu unterdrücken und die Entartung zwischen H_{01}- und E_{11}-Moden aufzuheben, werden verschiedene Kunstgriffe verwandt. Die E-Moden erfordern Wandströme vom Zylinderdeckel über die Kante auf den Zylindermantel, die H-Moden haben nur Kreisströme in Deckeln und Mantel. Die

---

25) C.G. MONTGOMERY, loc.cit. p. 298 ff.
26) W. OTTO, Nachrichtentechnik 10, 266 (1960).

E_{11} kann also durch sog. Drosselfallen nach Art der "non contacting pistons" gedämpft und in ihrer Lage verschoben werden, da der Resonator für diese Moden dann elektrisch länger erscheint. Auch durch die Ankopplung kann man die Arbeitsmode bestimmen.

Da die H_{01}- Moden an keiner Stelle der Zylinderoberfläche ein elektrisches Feld haben, muß magnetisch (induktiv) gekoppelt werden. Das Magnetfeld auf der einen Seite des Koppellochs (im Hohlleiter) muß parallel zu dem auf der anderen Seite (Resonator in H_{01}- Schwingung) stehen. Dies läßt sich auf verschiedene Art realisieren[26], bei meiner Anordnung trifft der Hohlleiter mit seinem Querschnitt senkrecht auf die Mitte des Zylindermantels. Dabei liegt das Koppelloch im Maximum der magnetischen Feldstärke, $\lambda_g/4$ von einem Deckel entfernt (Abb. 5). Für die Auskopplung kann man einen beliebigen Winkel zur Einkopplung wählen, da ja alle H_{omn} radialsymmetrisch sind. Durch diese Ankopplung sollte eine reine H_{011}- Mode im Resonator stehen, da die E-Schwingungen keine Magnetfeldkomponente in z-Richtung haben. Zusammen mit der Wirkung der Drosselfallen sollte die E_{111}- Mode unterdrückt sein.

In unserem Falle war es auch möglich, für den gewünschten Durchstimmbereich, der sich später als viel kleiner als erwartet erwies, ein Gebiet der H_{011}- Mode zu finden, indem keine andere Mode (außer der entarteten) existenzfähig ist. Das Verhältnis Durchmesser : Länge wurde zu 1,5 gewählt, die Kreisgüte hat dann immer noch 95 % der maximal möglichen. Für den Resonator, der bei 14 GHz schwingen soll, ergeben sich die Maße

Durchmesser	D = 30,7 mm
Länge	L = 20,5 mm

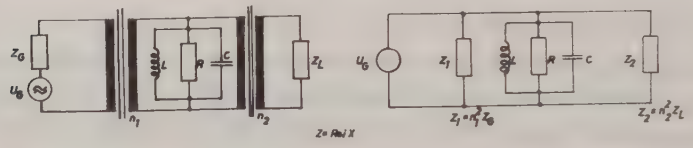
daraus nach [25] mit versilberter Oberfläche

Güte	Q = 24 500

Diese Güte wird durch die Belastung des Kreises durch die Kopplung verringert.

Einflüsse durch Belastung des Kreises

Zur Untersuchung dieser Einflüsse ist die Darstellung als Ersatzschaltbild nötig.



Bei Resonanz ist der Blindwiderstand Null. Damit folgt

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L \cdot C}} \qquad \frac{1}{R_{ges}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

und, da die Güte des unbelasteten Kreises $Q = R/L\,\omega_0$

$$Q_L = \frac{1}{L\omega_0 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)}$$

$$\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q} + \frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2}$$

Wenn der Abschlußwiderstand des koppelnden Hohlleiters gleich dessen charakteristischem Widerstand ist, bei Anpassung also, gilt die bei OTTO[26)] angegebene Formel für die Belastung

$$\frac{1}{Q_n} = \frac{\lambda_0^2 \cdot d^6}{\lambda_i \cdot a \cdot b \cdot D^4 \cdot L} \cdot K_1$$

Dabei ist $K_1 = 1{,}322$ eine Konstante für H_{01}- Moden, a und b sind die Innenmaße des koppelnden Hohlleiters, λ_i die zugehörige Rohrwellenlänge, λ_0 die Vakuumwellenlänge und d der Koppellochdurchmesser. Alle Größen für unseren Resonator eingesetzt:

$$\frac{1}{Q_n} = 9{,}20 \cdot 10^{-3} d^6$$

Überlegungen über die Ablesegenauigkeit und Fehler in der Gütemessung, sowie die Empfindlichkeit der Diode empfahlen Güten zwischen 5000 und 10 000. Dazu gehört ein Koppellochdurchmesser von 4 mm. Eine losere Kopplung wäre vorzuziehen, der Empfänger muß jedoch genügend Energie haben.

Damit wird

$$1/Q_{\perp} = 1/Q + 1/Q_1 + 1/Q_2 = 4{,}1 \cdot 10^{-5} + 2{,}5{,}0 \cdot 10^{-5} = 14{,}1 \cdot 10^{-5}$$

$$Q_{\perp} \approx 7\,000$$

Diese überschlagsmäßige Berechnung gilt nur für beiderseitige Anpassung, wenn die Wandstärke des Koppellochs zu vernachlässigen und der Lochdurchmesser klein gegen die Wellenlänge ist.

Aus dem Ersatzschaltbild folgt also:

1. Werden nur reelle Widerstände in den Kreis transformiert, so ändert sich die Resonanzfrequenz nicht, wohl aber die Güte.
2. Werden komplexe Widerstände transformiert, so beeinflußt dies Resonanz und Güte in nicht leicht anzugebender Weise.

Einfluß der Temperatur

Ändern sich die Lineardimensionen des Resonators um $1 + \alpha t$, so ist

$$\frac{\omega + \Delta\omega}{\omega} = \frac{1}{1 + \alpha t} = 1 + \frac{\Delta\omega}{\omega}$$

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\frac{\alpha t}{1 + \alpha t}$$

und da $\alpha t \ll 1$

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \approx -\alpha t$$

Die Güte wird

$$\frac{Q}{\sqrt{1+\alpha t}} = Q + \Delta Q$$

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{1-\sqrt{1+\alpha t}}{\sqrt{1+\alpha t}} = \frac{1-\left(1+\frac{\alpha t}{2}\right)}{\left(1+\frac{\alpha t}{2}\right)} = -\frac{\alpha t}{2+\alpha t}$$

$$\frac{\Delta Q}{Q} = -\frac{\alpha t}{2}$$

Damit die siebente Stelle der Frequenz noch sicher ist, sollte die Thermostatisierung 0,01°C halten. Die Güte wird innerhalb der Fehlergrenze nicht beeinflußt.

Einfluß der Feuchtigkeit

Genauere Erörterung bei MONTGOMERY[27]. Der Einfluß der Absorption von Wasserdampf und durch sich an den Resonatorwänden kondensierendes Wasser wird dadurch vermieden, daß die Apparatur während der Messung dauernd mit trockenem Stickstoff gespült wird.

E. Beschreibung der Apparatur

Meßprinzip

Es wurden verschiedene Methoden erprobt, die Resonanzkurve auszumessen. Sie Punkt für Punkt zu messen, war unmöglich, da das Carcinotron nicht genügend frequenzstabil ist. Der Versuch, die Lage des Maximums und des Wendepunkts durch ein- bzw. zweimaliges Differenzieren der Resonanzkurve als Nulldurchgänge zu finden, mußte aufgegeben werden, da trotz sehr guten Eigenbauverstärkers die Verluste zu groß waren, wenn das zur Differentiation benutzte RC-Glied so ausgelegt wurde, daß man erwarten konnte, daß die elektrisch differenzierte Kurve mit der

---

27) C.G. MONTGOMERY, loc.cit., p. 390.

mathematischen Ableitung auf etwa 1 ‰ übereinstimme. Auch ein Verfahren, auf einer 50 Hz-Frequenzmodulation beruhte, mußte verworfen werden, da der 100 Hz-Zweiweggleichrichtungsbrumm störte und ein 50 Hz-Resonanzverstärker schwer zu bauen ist.

Der Aufbau mit der besten Ablesung ist im Blockschaltbild Abb. 2 skizziert. Die Messung besteht in der Bestimmung der Frequenzen des Maximums und der beiden Wendepunkte der Resonanzkurve des festen Resonators. Eine absolute Energiemessung wurde umgangen, indem die Energieänderung auf den Oszillographenschirm geschrieben wird, wenn man die Frequenz um einen gegen die Breite der Resonanzkurve sehr kleinen Betrag moduliert. Dann kann nämlich der überstrichene Teil der Resonanzkurve durch eine Gerade angenähert werden (was auf dem Schirm zu prüfen ist). Für sehr kleine Energieänderungen kann der Exponent im Gesetz der Diodenkennlinie als konstant angesehen werden, womit der Diodeneinfluß ausgeschaltet ist. Im Maximum ist dieEnergieänderung Null, in den Wendepunkten maximal.

Elektronischer Teil

Die Schwierigkeiten beim Einfahren der skizzierten Apparatur lagen, wie üblich, in der Beseitigung des "Hausbrumms". Alle verfügbaren Erdleitungen zeigten gegeneinander je nach Tageszeit die verschiedensten Spannungsbilder. Nach vielem Probieren wurde schließlich die ganze Apparatur durch einen 2,5 KW-1:1-Trenntransformator galvanisch vom Netz getrennt und überhaupt nicht geerdet. Trotz der zahlreichen Schleifen durch abgeschirmte Kabel war das Bild recht gut. Dem 50- und 100-Hz-Brumm aus den Geräten selber ist so jedoch nicht beizukommen. Deshalb wurde ein netzsynchroner Impuls erzeugt, der den Oszillographen triggert und den 1000 Hz-Rechteckgenerator und die Hell-Dunkelsteuerung synchronisiert. Diese steuert das Schirmbild pro 50 Hz-Periode 1 msec hell. So ist immer dieselbe Stelle des 50 Hz-Brumms sichtbar, das Bild des Meßeffekts stationär.

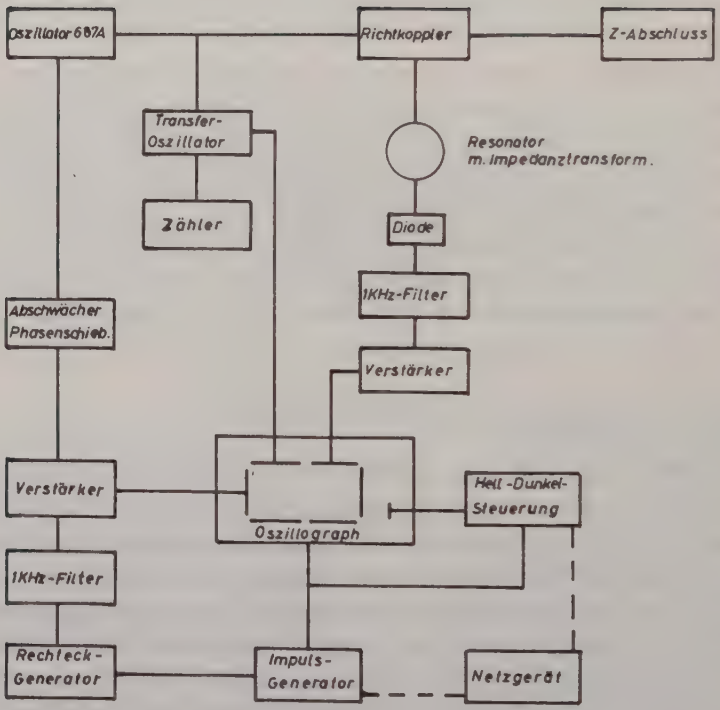

Oszillator 687A
Richtkoppler
Z-Abschluss
Transfer-Oszillator
Resonator m. Impedanztransform.
Zähler
Diode
1KHz-Filter
Abschwächer Phasenschieb.
Verstärker
Verstärker
Oszillograph
Hell-Dunkel-Steuerung
1KHz-Filter
Rechteck-Generator
Impuls-Generator
Netzgerät

Abb.2.

Die 50 Hz des Netzes selbst sind also das Normal, auf das alle anderen Frequenzen synchronisiert sind. Im durchstimmbaren Rechteckgenerator wird eine netzsynchrone 1000 Hz Spannung erzeugt, die das 1 KHz-Filter in eine sehr gute Sinusspannung umformt. Der anschließende Verstärker liefert die Horizontalablenkspannung für den Oszillographen. Die gleiche Wechselspannung moduliert die Frequenz der Carcinotronröhre des Oszillators über die Helixspannung. Ein Abschwächer erlaubt es, die Amplitude so klein zu machen, daß im überstrichenen Frequenzbereich die Krümmung der Resonanzkurve vernachlässigt werden kann. Der Topfkreis wirkt in dieser Schaltung als Demodulator, d.h. Frequenzschwankungen werden in Amplitudenschwankungen gewandelt. Diese 1000 Hz Amplitudenschwankungen werden nochmals gefiltert, verstärkt und auf die Vertikalplatten des Oszillographen gegeben. Auf dem Schirm erscheint im Resonanzgebiet eine Phasenellipse, die durch den Phasenschieber geschlossen werden kann und dann als Zeiger durch die Neigung gegen die Waagrechte die durch den Resonator gekoppelte Energie repräsentiert. Gleichzeitig kann man erkennen, wenn die Wobbelamplitude zu groß wird: der Zeiger krümmt sich dann durch.

Die Frequenz des Transferoszillators wird also auch mit einer modulierten Frequenz verglichen. Ein Abgleich auf Schwebungsminimum ist trotzdem möglich. Der Hub der Frequenzmodulation kann also durch den Transferoszillator nicht mehr erfaßt werden. Dessen Frequenzgrenze liegt bei ca. 1 KHz. Dies entspricht auch der Nachweisgrenze des Zählers bei 10 GHz Meßfrequenz. Der Wobbelhub beträgt also auf jeden Fall weniger als 2 % der Halbwertsbreite der Resonanzkurve.

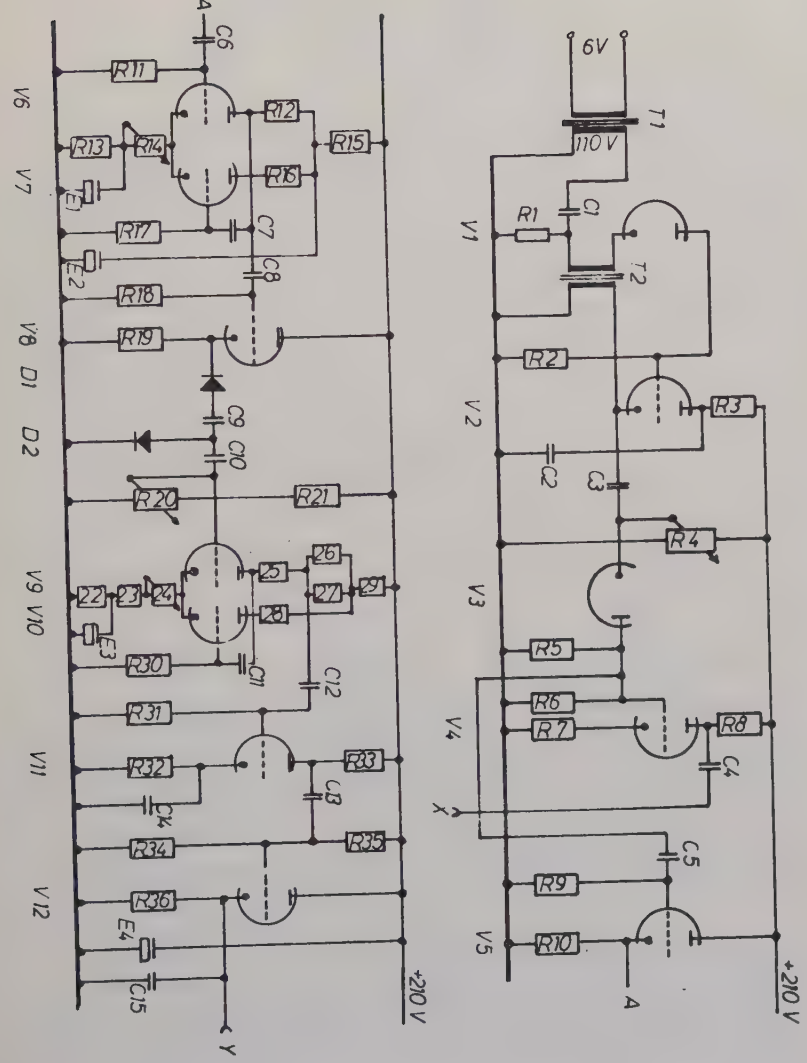
Auch das Überlagerungsbild wird durch die Hell-Dunkelsteuerung stationär. Die Stelle des 50 Hz-Brumms, an der der Meßeffekt beobachtet werden soll, kann innerhalb einer Halbperiode des Netzes frei gewählt werden.

Der 50 Hz-Impulsgenerator und die Hell-Dunkelsteuerung sind Eigenbaugeräte (Schaltplan Abb. 3). Der Impuls wird in der Multiarschaltung der Kombination T^2, V1 und V2 erzeugt, in V3 geformt, in V4 verstärkt und umgekehrt und bei X abgegeben. Die folgende Kathodenstufe entkoppelt Impulsgeneratur und Hell-Dunkelsteuerung bei gleichzeitiger Leistungsverstärkung. Der monostabile Multivibrator V6 und V7 wird durch den Multiarimpuls angestoßen und fällt nach einer durch R14 bestimmbaren Zeit wieder zurück. Im folgenden RC-Glied wird differenziert, die Kathodenfolgerstufe V8 entkoppelt und gibt Leistung. Die Dioden D1 und D2 zusammen mit C9 und C10 sperren den netzsynchronen positiven Impuls, der gegen das Netz durch R14 verschiebbare negative Impuls stößt den monostabilen Multivibrator V9 und V10 an, dessen 1 msec-Rechteckspannung in V11 verstärkt und umgekehrt und in V12 leistungsverstärkt wird. Der Kondensator C15 gibt der Rechteckspannung die nötige Dachschräge, um die Verzerrungen des Oszillographeneingangs der Strahlsteuerung zu kompensieren. Man erhält so ein über 1 msec gleichmäßig ausgeleuchtetes Bild.

Als Rechteckgenerator wurde die Type 211A von HEWLETT-PACKARD eingesetzt. Beide 1000 Hz-Filter und Verstärker sind Teile des Ratiometers 416A von HEWLETT-PACKARD. Abschwächer und Phasenschieber eigene Bauart. Als Oszillograph stand der TEKTRONIX 545 mit Zweistrahleinschub CA zur Verfügung.

Mikrowellenteil

Der Carcinotronsender 687A von HEWLETT-PACKARD ist elektrisch durchstimmbar von 12,4 bis 18 GHz, indem die Helixspannung der Röhre an einem 100 KΩ-Drahtpotentiometer variiert wird. Bei meiner Resonatorgüte war der Sprung des Schleifers von einem Draht zum nächsten viel zu groß. Auch die feinere Regulierung der Frequenz durch Änderung des Strahlstroms reichte noch nicht aus. So wurde das 10 KΩ-Strahlstrompotentiometer durch folgende Anordnung ersetzt:


6V
T1
110 V
V1
R1
C1
T2
R2
V2
R3
C2
C3
R4
V3
R5
R6
R7
R8
V4
X
C4
C5
R9
R10
V5
A
+210 V
A
C6
R11
V6
R12
R13
R14
R15
V7
E1
R16
R17
C7
E2
C8
R18
R19
V8 D1
C9
C10
D2
R20
R21
V9 V10
22
23
24
25
26
27
28
29
E3
R30
C11
C12
R31
V11
R32
R33
C13
C14
R34
R35
R36
V12
E4
C15
+210 V
Y

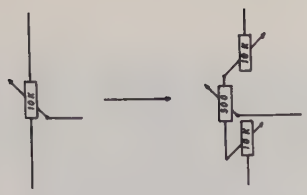
Widerstände

R1	500 K	R13	3 K	R25	3,6 K	C1	250 n	C9	220 p
R2	2 M	R14	2,5 K	R26	10 K	C2	250 n	C10	2,5 n
R3	50 K	R15	10 K	R27	90 K	C3	500 p	C11	1 n
R4	110 K	R16	10 K	R28	12 K	C4	50 n	C12	50 n
R5	100 K	R17	400 K	R29	4,7 K	C5	2,5 n	C13	250 n
R6	1 M	R18	2 M	R30	1 M	C6	2,5 n	C14	35 p
R7	200	R19	20 K	R31	1 M	C7	50 n	C15	800 p
R8	60 K	R20	85 K	R32	200	C8	50 n		
R9	2 M	R21	300 K	R33	60 K				
R10	20 K	R22	350	R34	1 M	Elkos			
R11	1 M	R23	1,5 K	R35	2 M	E1	50/u	E3	5/u
R12	10 K	R24	5 K	R36	30 K	E2	8/u	E4	4/u

Röhren

V1	1/2 6AL5	V7	1/2 ECC 81	D1	OA 85
V2	1/2 ECC 81	V8	1/2 ECC 82	D2	OA 85
V3	1/2 6AL5	V9	1/2 ECC 83		
V4	1/2 ECC 81	V10	1/2 ECC 83	Trafos	
V5	1/2 ECC 82	V11	1/2 ECC 82	T1	Klingeltrafo
V6	1/2 ECC 81	V12	1/2 ECC 82	T2	Pulstrafo Paeco

Dioden



Dabei sitzen die beiden linearen 10 KΩ-Potentiometer auf einer Achse und sind so geschaltet, daß die Summe ihrer Widerstände immer 10 KΩ beträgt. Die letzte Feineinstellung geschieht mit dem 500 Ω -Potentiometer. So war es möglich, die Genauigkeit des Frequenzmeßplatzes auszunützen. Irgendwo im Sender hielt sich eine geringe Mikrophonie so gut versteckt,daß sie nicht aufzufinden war. An manchen Tagen stand deshalb das Bild nur mäßig gut.

Der Sender ist nach Angabe der Hersteller an den Hohlleiter angepaßt. Ein kleiner Teil der Energie wird durch ein selbstgefertigtes Auskoppelstück und ein Coaxialkabel dem Transfer-Oszillator 7580 H der Fa. BECKMANN INSTR. zugeführt und mit dessen Frequenz verglichen. Diese wird vom elektronischen 2 MHz-Zähler 7370 H der Fa. BECKMANN INSTR. auf 7 Stellen angezeigt.

Die Leitung mußte so geführt werden, daß die Thermostatisier- und Fülleinrichtung räumlich untergebracht werden konnten. Auf das waagrechte Auskoppelstück folgten ein H-Krümmer, ein Stück senkrechte Leitung, ein E-Krümmer, und wieder waagerecht, aber hochkant, ein Dämpfer P382A von HEWLETT-PACKARD, ein 10 DB-Richtkoppler P752A von HEWLETT-PACKARD, eine Quetschleitung und ein Z-Abschluß eigener Fertigung (Abb. 4).

An den Richtkoppler schloß sich direkt der Resonator an, der so gegen den Sender entkoppelt ist. Auf der anderen Seite des Resonators beendigen ein Gaseinleitungsstück und die angepaßte Diode P421A von HEWLETT-PACKARD die Lei-

tung. Der Resonator ist nach beiden Seiten durch PVC-Zwischenflansche wärmeisoliert, ein dauernder schwacher Stickstoffstrom spült den Wasserdampf aus Leitung und Resonator.

Außer dem Dämpfer bleiben alle Teile der Leitung während der Messung unberührt.

Die Güten, die gemessen werden, liegen höher als die berechneten. Die dämpfenden Elemente, die zur Entkopplung zwischen Sender und Resonator geschaltet sind, können als mit Z_g in Serie geschaltete Widerstände angesehen werden (s. S. 23). Als reine Wirkwiderstände fallen sie jedoch bei der Berechnung der Güte Q heraus, da sie sich sowohl der Güte Q_{voll}, als auch der Güte Q_{leer} addiert haben. Es wurde sichergestellt, daß keine Blindwiderstände in den Resonator transformiert werden: bei stärkerer Entkopplung verschob sich die Resonanzfrequenz nicht.

Thermostatisier- und Fülleinrichtung

Aus einem Vorratsgefäß wird die zu untersuchende Flüssigkeit von unten in die senkrecht stehende Kapillare gedrückt. Das Vorratsgefäß ist in einem Wasserbad thermostatisiert, dessen Mantel mit dem Thermostatisiermantel des Resonators in Serie geschaltet ist und aus einem Umlaufthermostaten gespeist wird. Ein zusätzlicher kleiner Rührer sorgt für besseren Temperaturausgleich im Wasserbad. Die Temperaturkonstanz wurde mit einem Beckmann-Thermometer geprüft und betrug während einer Meßreihe 0,01° bis 0,015° C, während eines halben Tages ohne große Schwankungen der Raumtemperatur (Öffnen des Fensters, Heizung) maximal 0,08° C (Abb. 4).

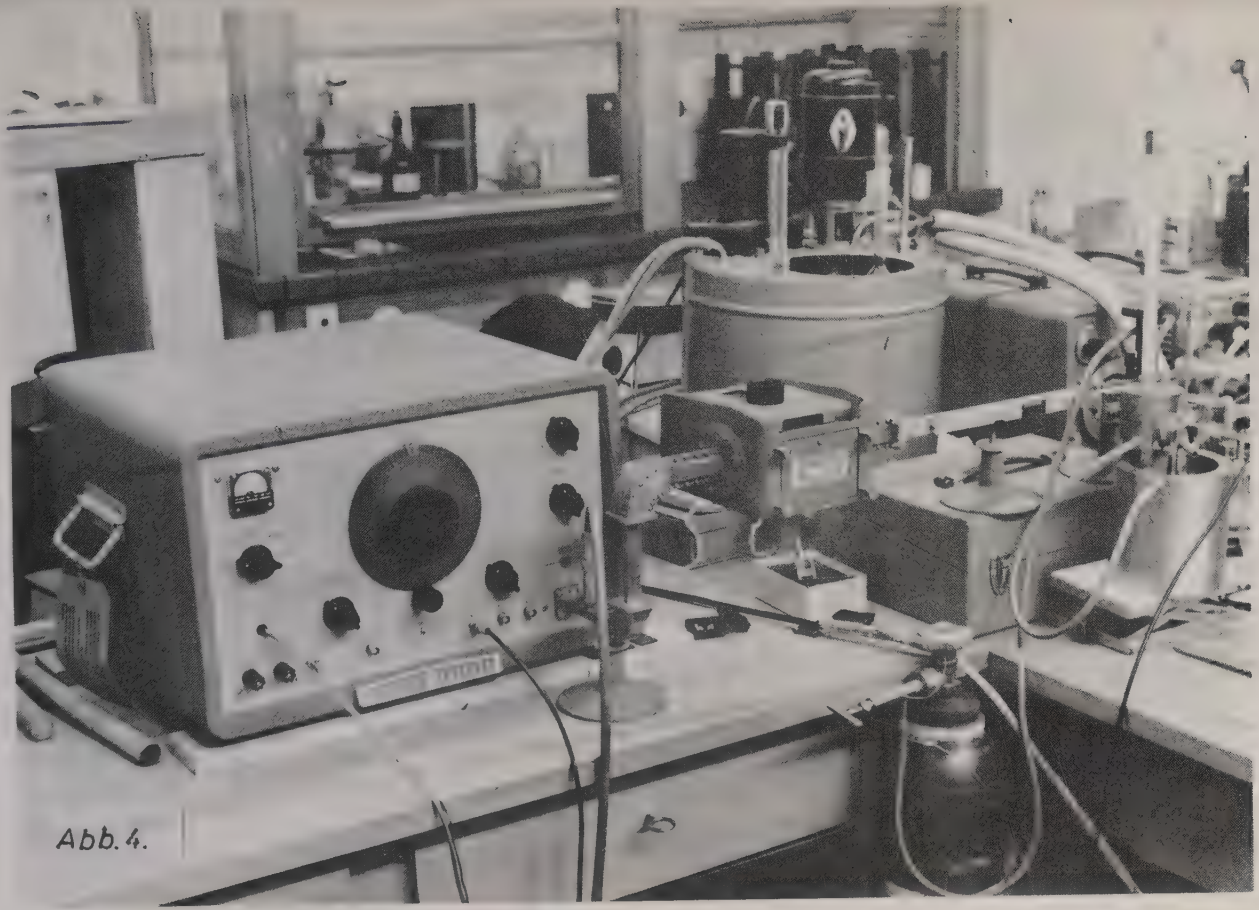


Abb. 4.

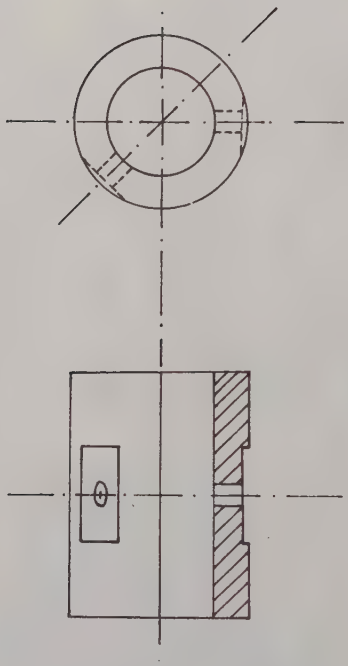


Abb. 5.

Konstruktion des Resonators

In dieser Konstruktion sind die Erfahrungen von 5 vorhergehenden Typen verarbeitet. Es wurde eine große Wandstärke gewählt, um die Empfindlichkeit gegen verformenden Druck zu vermindern und um die Wärmekapazität zu vergrößern. Der Resonatorkörper setzt sich aus zwei Teilen zusammen, um Balligkeiten zu beseitigen und die Oberflächenqualität der Stirnflächen der koppelnden Hohlleiter zu verbessern. Der Winkel zwischen Ein- und Auskoppelstelle wurde zu 135° gewählt, da die Resonanzkurven fast immer unsymmetrisch wurden, wenn sich die Koppelstellen unter 180° gegenüber lagen. Alle Teile des Resonators bestehen aus demselben Messing und wurden mit der höchsten Präzision gearbeitet, die unserer Werkstatt möglich ist.

1. Der innere Resonatorkörper

   In eine starkwandige zylindrische Hülse werden (Abb. 5) 2 Flächen eingefräst, die die Stirnflächen der koppelnden Leitungen werden sollen. Sie stehen gegeneinander unter 135°, erhalten die Bohrung des Koppellochs in ihre Mitte und werden poliert.

2. Der äußere Resonatorkörper

   enthält ebenfalls unter 135° die passenden Durchführungen für die Hohlleiter. Die Teile 1 und 2 werden ineinander gepreßt, von innen heraus auf Maß gedreht und poliert, die Sitze für die Deckel gedreht und das Gewinde für die Überwurfmutter, die die Deckel halten soll, geschnitten.

   In Abb. 6 sind die beiden Teile nicht getrennt gezeichnet, um die Übersichtlichkeit nicht zu gefährden.

3. Die beiden Deckel

   werden mit den Ansätzen aus Vollmaterial gedreht. Die Bohrung, in der die Kapillaren nach Einsetzen einer passenden Büchse sitzt, ist das Zentrum. Die Stirnflächen der Resonatordeckel werden poliert und erst dann der

Sitz abgedreht, damit die Flächen bis zum Rand eben bleiben. In kleinen Trichtern am Ende der Ansätze kann die Kapillare auf beiden Seiten festgeklebt werden. Als Schliffe wurden Teflonkegel aufgezogen.

4. Die Hohlleiteransätze

werden gleich mit je einem 3-Schrauben-Impedanztransformator versehen und innen und an der Stirnseite zum Resonator hin poliert. Sie werden weich eingelötet, um ein Verziehen des Topfes zu vermeiden.

5. Der Wassermantel

fehlt auf Abb. 6. Der Resonator wird wasserdicht zugeklebt, die Kapillare festgekittet. Dann stülpt man den Wassermantel darüber und verklebt ihn dicht mit Araldit (UHU-Plus).

Die Impedanztransformatoren haben 3 Schrauben im Abstand $\lambda_g/2$, $3\lambda_g/4$ und λ_g vom Koppelloch, wie in Abb. 6 durch die 3 Linien angedeutet ist. Die Schrauben tragen an dem Teil, der in den Hohlleiter taucht, kein Gewinde.

Die Länge des Resonators wurde bestimmt, indem die Längen A und B der Deckel und C des Körpers (Abb. 6) mit einem guten Mikrometer auf $\pm 3/u$ gemessen wurden. Die Unsicherheit der Resonatorlänge liegt also bei etwa $\pm 10/u$, bei 20 mm also etwa 0,5 ‰.

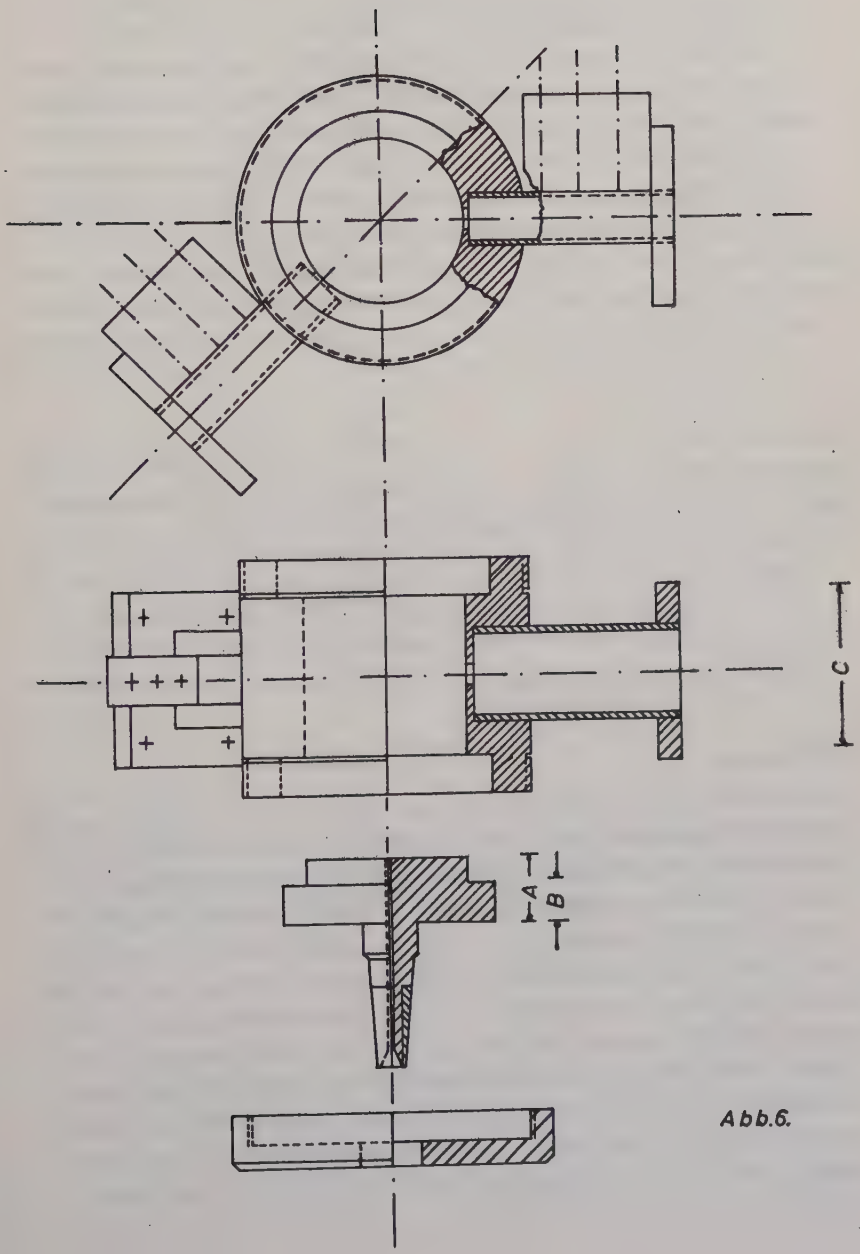


Abb.6.

Der Durchmesser des Resonators kann aus der Länge und der Resonanzfrequenz berechnet werden.

Der Durchmesser der Kapillare wurde nach der Quecksilbermethode ermittelt. Eine bestimmte Menge Quecksilbers, die später gewogen wird, wird in der Kapillare, die auf dieses kurze Stück als Zylinder angesehen werden kann, beobachtet und die Länge der Säule an verschiedenen Stellen optisch auf $\pm 3/u$ gemessen. Auf Temperaturkonstanz von 1° C wurde geachtet. Die Genauigkeit des Durchmessers ist besser als 1 %, er ändert sich über die gesamte Länge der Kapillare praktisch nicht.

Maße des Resonators

Resonatorlänge	L = 2,050 cm	$\pm$0,5 ‰
Koppellochdurchmesser	d = 0,400 cm	$\pm$0,3 %
Kapillarinnendurchmesser	K = 0,0632 cm	$\pm$1 %
Abstand der Schrauben	I = 1,46 cm; 2,19 cm; 2,92 cm	

F. Messungen

Meßvorgang

Zur Messung des Maximums wird der Oszillator so lange durchgestimmt, bis die Anzeige auf dem Schirm ein Minimum erreicht und gleichzeitig der Transferoszillator so abgestimmt, daß die Schwebungsfrequenz durch Überlagerung der Meß- und Vergleichsfrequenz auf dem Schirm möglichst klein wird. Auf einem Zweistrahloszillographen lassen sich beide Bilder zusammen beobachten. Stehen Schwebungsnull und Minimum gleichzeitig auf dem Schirm, so wird die Frequenz am Zähler abgelesen, wobei die Nummer der Oberwelle des Vergleichsoszillators zu berücksichtigen ist. Da beide Generatoren nur elektronisch, leider aber nicht quarzstabilisiert sind, ist der Abgleich nicht einfach und erfordert Geduld.

Um die Einstell- und Ablesefehler zu reduzieren, wurden die 3 wesentlichen Punkte je 10 mal bestimmt. Dabei wurde erst 5 mal der Maximumswert, dann 5 mal der des einen Wendepunkts, danach 10 mal der des anderen abgelesen, dann die Reihe des ersten Wendepunkts und endlich die des Maximums auf 10 aufgefüllt. Durch diese Prozedur sollten Änderungen während der Meßzeit von ca. 20 Minuten nicht verborgen bleiben und gemittelt werden. Messungen, bei denen die Abweichungen der ersten und zweiten Gruppe der Werte fürs Maximum voneinander um mehr als die doppelte Ablesegenauigkeit auftraten, wurden verworfen. Dieser Fall trat jedoch fast nie auf.

Meßergebnisse

Gemessen wurden Wasser und Kochsalzlösungen bei 19,9° C. Die Meßwerte sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

In der Tabelle 1 sind aufgeführt: die Resonanz mit leerer Kapillare, die Resonanz mit gefüllter Kapillare in GHz, die Güte mit leerer Kapillare, die Güte mit gefüllter Kapillare, die Maximumsverschiebung und die Güte, die sich nach

$$1/Q = 1/Q_{voll} - 1/Q_{leer}$$

berechnet.

Leider war es nicht möglich, die bei der Planung erwarteten 1000 Zählereinheiten als Halbwertsbreite zu erhalten. Die Energie an der Diode wäre bei so kleiner Güte zu gering.

Tabelle 1: Meßwerte

	Wasser	0,4 n	1n	2n	3n	4n NaCl
Res. m. leer Kap.	13,94711	13,94710	13,94713	13,94711	13,94710	13,94711
Res. m. gef. Kap.	13,94638	13,94642	13,94651	13,94654	13,94661	13,94667
Güte mit leer Kap.	13410	13540	13670	13280	13540	13540
Güte mit gef. Kap.	7880	7790	7840	7710	7710	7460
Max.ver.	0,00073	0,00068	0,00062	0,00057	0,00049	0,00044
Güte	19110	18340	18380	18380	17910	16610

Da die Verschiebung der Resonanzkurve sehr klein ist, war es notwendig, den Resonator vor jeder DK-Messung in seinen Dimensionen zu bestimmen. Dimensionsänderungen und der Einfluß der Kapillare auf die Resonanzfrequenz wurden dadurch berücksichtigt, daß aus der Resonanzfrequenz des Resonators mit leerer Kapillare ein "effektiver Radius" ausgerechnet wurde mit den Formeln eines idealen verlustlosen Resonators. Dieser "effektive Radius" ist der eines leeren Resonators mit den gleichen Eigenschaften wie denen des vermessenen Topfes. Die Formel ist erlaubt, da das Einbringen der Quarzkapillare in den Resonator zwar eine Frequenzverschiebung mit sich brachte, jedoch keine meßbare Güteänderung.

Die Reproduzierbarkeit der Resonanzverschiebung war sehr gut, die der Güte schlechter.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse wurden nach dem Verfahren im Anhang auf einer Datenverarbeitungsanlage SIEMENS 2002 errechnet und nach den im Folgenden dargelegten Überlegungen korrigiert. Die Zahlenwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt und in Abb. 8 dargestellt.

Tabelle 2: Ergebnisse

	Wasser	0,4n	1n	2n	3n	4n	NaCl
Äquivalentleitfähigkeit 28)		85,5	77,5	67,5	58,5	51,0	$cm^2/\Omega Mol$
$\varepsilon'_{beob.}$	40,9	39,2	36,5	34,4	31,7	31,1	
$\varepsilon'_{bez.a.Wasser}$	51,0	48,9	45,5	42,9	39,5	38,8	
$\varepsilon''_{beob.}$	19,6	20,5	20,7	20,9	21,7	23,4	
$\varepsilon''_{bez.a.Wasser}$	41,9	43,9	44,3	44,7	46,4	50,0	
$\varepsilon''_{korr.}$	41,9	39,6	34,4	27,2	24,0	23,6	

---

28) Aus LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 2. Bd., 7. Teil, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1960 und 3) graphisch ermittelt.

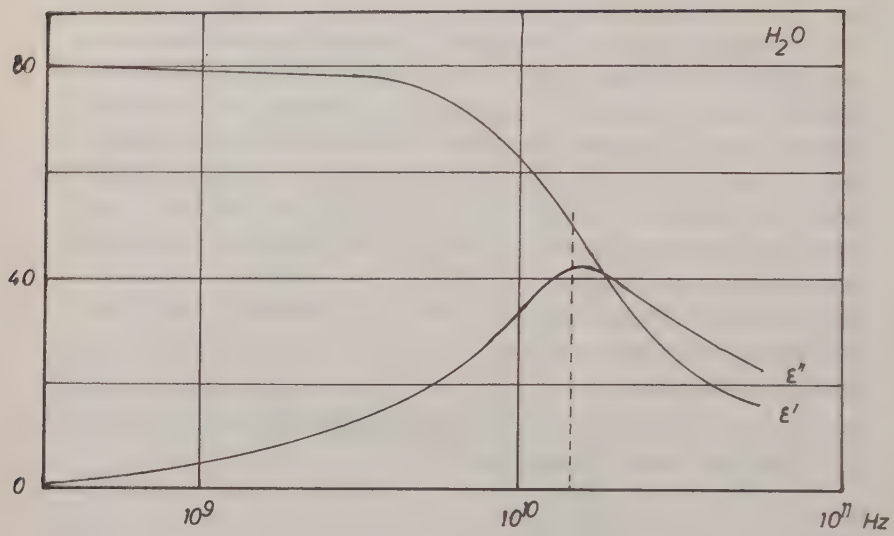
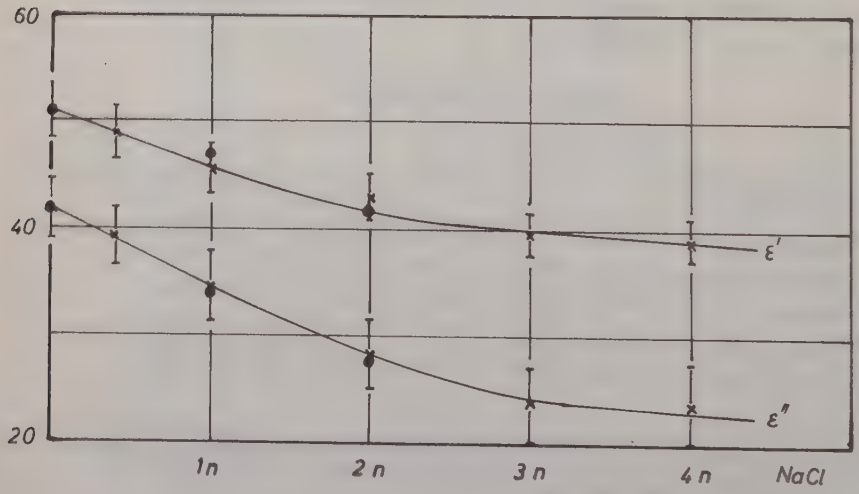


Abb.7.



● Literaturwerte
× eigene Werte

Abb. 8.

Die Konstante ε'', die man aus den Messungen erhält, ist ein Maß für die Gesamtverluste der untersuchten Probe. Bei leitenden Lösungen müssen die Verluste in einen dielektrischen und einen Leitfähigkeitsanteil aufgespalten werden. Dies geschieht nach der Formel

$$\varepsilon''_{korr} = \varepsilon'' - \frac{\sigma}{\omega \cdot \varepsilon_0}$$

die im Anhang abgeleitet wird. σ ist die spezifische Leitfähigkeit.

Diese Korrektur des Imaginärteils der DK ist auch im cm-Wellengebiet noch sinnvoll. Zwar betrüge die Verschiebung eines Na-Ions, das reibungslos einem Wechselfeld mit einer Maximalamplitude von 1 V/cm und einer Frequenz von 10^{10} Hz folgt, nach

$$m\ddot{x} = e \cdot E_0 \sin \omega t$$

nur ca. 7 Kerndurchmesser. In Wirklichkeit sind die Auslenkungen infolge der Wärmebewegung um Größenordnungen größer. Für die Verluste ist jedoch nicht die Verschiebung des Ions von Bedeutung, sondern die Zahl der Zusammenstöße, die es pro Halbperiode erleidet, wobei seine Stoßpartner einen Teil der Energie des Ions übernehmen und so die dem elektrischen Feld entnommene Energie statistisch in Wärme umwandeln. Die Stoßzahl des Ions kann mit ca. 10^{13} sec^{-1} abgeschätzt werden (die Stoßzahl von Gasen bei 1 atm. beträgt ca. 10^{10} sec^{-1} und die Dichte der Flüssigkeiten ist ca. 10^3 mal größer als die der Gase). Das Ion wird also über 100 mal pro Halbperiode gestoßen. Diese Überlegung rechtfertigt den Leitfähigkeitsterm, inwieweit es fehlerhaft ist, die spezifische Leitfähigkeit für Gleichstrom einzsetzen, kann hier nicht übersehen werden.

In der Literatur sind eine Reihe von Messungen von ε' und ε'' für Wasser angegeben. Für 20°C wurde nach den

Daten von HASTED und El SABEH [29], von COLLIE, HASTED und RITSON [23], von BURDUN und KANTOR [30] und von POLEY [11] der Frequenzverlauf von ε' und ε'' aufgezeichnet (Abb. 7). Die Interpolation auf 14 GHz ergibt $\varepsilon' = 51$ und $\varepsilon'' = 42$.

Für NaCl-Lösungen liegen Messungen von HASTED, COLLIE und RITSON [3] für 20°C und von HASTED und RODERICK [31] und HAGGIS, HASTED und BUCHANAN [24] für 25°C vor. Da die komplexe DK ziemlich stark temperaturabhängig ist, weichen die Werte für 20°C und 25°C schon merklich voneinander ab. Zum Vergleich sind nur die ersteren geeignet, die aus Transmissionsmessungen in zylindrischen Hohlrohren in der Nähe der Grenzfrequenz gesonnen sind. Die Interpolation auf 14 GHz ergibt für 1n NaCl-Lösungen $\varepsilon' = 47$ und $\varepsilon'' = 34$ und für 2n NaCl-Lösungen $\varepsilon' = 42{,}5$ und $\varepsilon'' = 27{,}5$.

Die aus den Meßdaten berechneten Dielektrizitätskonstanten stimmen bis auf einen konstanten Faktor mit den Literaturwerten überein. Es ist jedoch gute Übereinstimmung zu erzielen, wenn man die Methode zu Relativmessungen benutzt und Wasser als Bezugssubstanz verwendet, dessen Konstanten als zuverlässig vorausgesetzt werden können.

Eine Fehlerrechnung üblicher Art ist praktisch unmöglich, da die numerische Auswertung zu schwierig ist. Deshalb wurden die Meßgrößen systematisch variiert.

Der Zusammenhang zwischen den Fehlern des Meßgrößen und denen der Konstanten ist in dem untersuchten Bereich von ± 5% linear.

Tabelle 3: Fehler

	Meßfehler	Fehler in ε'	Fehler in ε''
Maximum	$1o^{-5}$ GHz	1%	0,2%
Güte	5%	1,25%	5%
Länge	0,o5%	0,1%	0,1%
Kapillardurchmesser	1%	4%	4%

---

29) J.B. HASTED und S. H. M. El SABEH, Proc. Phys. Soc. (London), B 66, 611 (1953)
30) G. D. BURDUN und P. B. KANTOR, zitiert bei 14)
31) J. B. HASTED und G. W. RODERICK, J. chem. Phys. 29, 17 (1958)

Eine Erwärmung der Probe wurde verhindert, indem die Lösung strömend gemessen wurde. Die Zulässigkeit der Formel für den idealen Resonator zur Berechnung des "effektiven Radius" wurde geprüft. Die Abweichung des nach dieser Formel berechneten Radius von dem unter Berücksichtigung der DK und des tg δ von Quarz berechneten betrug $1o^{-2}$%.

Die Methode erlaubt also eine Genauigkeit von ca. 5% in ε' und ca. 7,5% in $\varepsilon''_{beob.}$. In $\varepsilon''_{korr.}$ wachsen die relativen Fehler durch die Subtraktion des Leitfähigkeitsterms bis zu 15% an.

Die Fehlergrenzen, die sich bei dieser Versuchsanordnung ergeben, sind sehr hoch. Man könnte die Genauigkeit wesentlich steigern, wenn man die Frequenz in den Grenzen der Meßgenauigkeit stabilisieren könnte, damit man die Resonanzkurve auf einem Schreiber aufnehmen könnte. Sehr wichtig wäre ein stärkerer Sender, damit mehr Energie für die Registrierung zur Verfügung stände und damit man eine weitere Kapillare einsetzen könnte. Sehr viel weiter wird man die Kapillare allerdings nicht wählen können, weil sie sich an einem Ort steil ansteigender Feldamplitude befindet. Am schwierigsten wird der Meßfehler bei der Bestimmung des Innendurchmessers der Kapillare zu bekämpfen sein. Wenn es jedoch gelingt, die lichte Weite von ca. 0,5 mm und deren Konstanz über die Länge auf 1 %o zu messen, könnte diese Methode mit entsrechendem Einsatz an Mitteln zu einer Präzisionsmethode ausgebaut werden.

G. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Messung der komplexen Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten mit hoher DK und großen Verlusten diskutiert. Für eine Resonatormethode wurde eine Apparatur aufgebaut, und es wurden bei 14 GHz Relativmessungen von Kochsalzlösungen verschiedener Konzentration mit Wasser als Bezugssubstanz durchgeführt.

Die zu untersuchende Lösung wurde in eine Quarzkapillare in der Achse eines kreiszylindrischen Hohlraumresonators gebracht. Diese Anordnung wurde schon von C. H. COLLIE, J. B. HASTED und D. M. RITSON 1948 benutzt. Eine Verbesserung ihrer Messungen schien möglich, wenn die Genauigkeit moderner elektronischer Zähler zur Frequenzmessung ausgenützt würde. Eine weitere Verbesserung versprach die Lösung der Gleichung

$$\frac{1}{\varepsilon(x+iy)} \cdot \frac{J_1(k[x+iy])}{J_0(k[x+iy])} = a+ib$$

mit Hilfe eines Iterationsverfahrens im Komplexen. Für dieses wurde ein ALGOL-Programm geschrieben. Damit sind die beiden Konstanten ε' und ε'' aus einer einzigen Versuchsanordnung zu erhalten, der Aufbau einer zweiten Apparatur zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten, den COLLIE, HASTED und RITSON für die Auswertung ihrer Resonatormessung benötigten, erübrigt sich. Die Arbeit von COLLIE, HASTED und RITSON ist auf S. 14 ff. ausführlich diskutiert. Ihre Genauigkeitsangabe von 1% im Brechungsindex ist mit Sicherheit zu optimistisch.

Die hier aufgebauten und geprüfte Apparatur erlaubt Relativmessungen mit einer Genuaigkeit von 5% in ε' und 7,5% in den Gesamtverlusten, die nach Berücksich-

tigung der Leitfähigkeitsverluste in $\varepsilon''_{korr.}$ von 7,5% für Wasser bis auf 15% für 4n NaCl-Lösung ansteigen.

Für eine Präzisionsmethode sind die Fehlergrenzen zu hoch. Man könnte die Genauigkeit beträchtlich steigern, wenn man die Frequenz auf 10^{-7} stabilisieren und die Resonanzkurve aufschreiben könnte. Dies würde die Gütemessung wesentlich verbessern. Besondere Anstrengungen müßten unternommen werden, um den Innendurchmesser der Kapillare von ca. 0,5 mm auf 1‰ genau zu messen.

Mit dem Einsatz von entsprechenden finanziellen Mitteln ließe sich die hier behandelte Methode zu einer Präzisionsmethode ausbauen. Ein Eindringen ins DEBYE-HÜCKEL-Gebiet, in das Gebiet der Lösungen, die verdünnter sind als 10^{-3} molar, wird man mit den uns heute zur Verfügung stehenden Mitteln wohl nicht erwarten können. Dazu müßte die Nachweisgrenze der Apparatur um drei, die Empfindlichkeit um mindestens eine Zehnerpotenz verbessert werden.

Anhang

Auswerteverfahren für den kreiszylindrischen Hohlraumresonator mit axialer Probe

Für diese Resonatoranordnung bei festen Dimensionen und variabler Frequenz wurde der Zusammenhang zwischen den Meßgrößen ω und Q und den Stoffkonstanten ε' und ε'' abgeleitet. Eine explizite Darstellung wäre zu schwierig gewesen, es ließ sich jedoch in übersichtlicher Ableitung und ohne mathematische Vernachlässigungen ein Formelsystem auffinden, das Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten zu berechnen gestattet. Die Formeln werden allerdings so kompliziert, daß sie nur mit einer elektronischen Rechenanlage in vernünftiger Zeit ausgewertet werden können. Dafür wurde ein Programm in ALGOL geschrieben (ALCOR-Gruppe).

Es wurde folgender Weg eingeschlagen:

1. Die Maxwell-Gleichungen wurden für den kreiszylindrischen Hohlraum gelöst. Dabei wurde vorausgesetzt:

   a) Die Resonatorwände sollen sehr hohe elektrische Leitfähigkeit haben. Versilberte spiegelnde Oberflächen erfüllen diese Forderung.

   b) Es soll eine H_{011}-Schwingung angeregt werden. Dies wird durch verschiedene Vorkehrungen erreicht (siehe Abschnitt D)

   c) Es sei $\mu = 1$, das Material sei nicht ferromagnetisch. Das ist bei den zu untersuchenden Lösungen der Fall.

   d) Es sei $\sigma = 0$, das Material sei elektrisch nicht leitend. Diese Voraussetzung wird später wieder fallen gelassen, wenn Elektrolytlösungen interessieren.

2. Die Rand- und Kontinuitätsbedingungen für die gewählte Anordnung der zu untersuchenden Probe werden eingeführt.

Zur Bestimmung eines Wertepaares von ε' und ε'' sind insgesamt 4 Meßgrößen erforderlich. Zuerst wird die Resonanzfrequenz und die Güte des Topfkreises mit leerer Kapillare bestimmt. Aus der Resonanzfrequenz wird dann ein "effektiver Radius" errechnet. Danach wird die Kapillare mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und wieder Resonanzfrequenz und Güte gemessen. Aus

$$1/Q = 1/Q_{voll} - 1/Q_{leer}$$

wird das zur Errechnung von Δ nötige Q erhalten. Dies ist erlaubt, da die Verschiebung der Resonanzfrequenz klein ist. Deshalb sind die Verluste durch die Wandströme als gleich anzusehen, eine Umrechnung von Q_{leer} auf die Resonanzfrequenz von Q_{voll} ist nicht nötig.

Für das Programm sind die beiden Resonanzfrequenzen ν_{leer} und ν_{voll}, die Güte und die geometrischen Größen Kapillarradius und Resonatorlänge bereit zu stellen.

Berechnung der Feldverteilung

Die Voraussetzungen verursachen, daß E

$$E_r = 0; \quad E_z = 0; \quad H_\varphi = 0; \quad \mu = 1; \quad \sigma = 0$$

Damit lauten die auf Zylinderkoordinaten umgerechneten Maxwellgleichungen im VAms-System

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial E_\varphi}{\partial t} = \frac{\partial H_r}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial r}$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_z}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial (r \cdot E_\varphi)}{\partial r}$$

$$\mu_0 \frac{\partial H_r}{\partial t} = \frac{\partial E_\varphi}{\partial z}$$

Durch Eliminieren von H_r und H_z ergibt sich E_φ in der folgenden Form

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 E_\varphi}{\partial t^2} = \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial^2 E_\varphi}{\partial z^2} + \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial^2 E_\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial E_\varphi}{\partial r} - \frac{1}{r^2} E_\varphi \right)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung wird der Ansatz

$$E_\varphi = f(z) \cdot F(r) \cdot g(t)$$

gemacht. Dann ist die Gleichung separierbar. Nach zweimaligem Separieren und einigen Umformungen erhält man

$$E_\varphi = J_1(kr) \cdot e^{i\beta z} \cdot e^{t} \quad ,$$

wobei J_1 die Bessel'sche Funktion 1. Ordnung ist und $k^2 = \frac{\varepsilon \cdot \alpha^2}{c^2} - \beta^2$ sich im Laufe der Rechnung ergibt. Dabei sind α und β noch zu bestimmende Konstanten, ε die komplexe DK und c die Lichtgeschwindigkeit.

Um die allgemeinen Gleichungen für die Feldkomponenten zu erhalten, muß man berücksichtigen, daß zur Lösung der drei separierten Differentialgleichungen nur einer der möglichen Ansätze benutzt worden ist. Die allgemeine Lösung ist eine Linearkombination beider. Für die Zeitabhängigkeit genügt jedoch aus physikalischen Gründen der Ansatz mit positivem Exponenten.

Die allgemeinen Lösungen für E_φ, H_r und H_z sind:

$$E_\varphi = \left(A \cdot e^{i\beta z} + B \cdot e^{-i\beta z} \right) \left(C \cdot J_1(kr) + D \cdot N_1(kr) \right) \cdot e^{i\omega t}$$

$$H_r = \frac{\beta}{\mu_0 \omega} \left(A \cdot e^{i\beta z} - B \cdot e^{-i\beta z} \right) \left(C \cdot J_1(kr) + D \cdot N_1(kr) \right) \cdot e^{i\omega t}$$

$$H_z = i \frac{k}{\mu_0 \omega} \left(A \cdot e^{i\beta z} + B \cdot e^{-i\beta z} \right) \left(C \cdot J_0(kr) + D \cdot N_0(kr) \right) \cdot e^{i\omega t}$$

In diese allgemeinen Feldgleichungen müssen nun je nach der Anordnung des verwendeten Resonators die verschiedenen Randbedingungen des Systems eingeführt werden. Für alle gleich ist die Zeitabhängigkeit. In der folgenden Berechnung werden freie stehende Wellen im Resonator be-

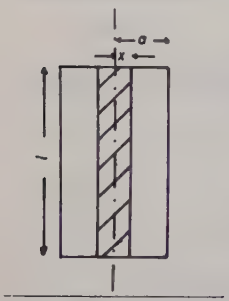
trachtet, gewissermaßen ein Wellenimpuls (dieser Ansatz ist hier für die erzwungene Schwingung erlaubt, da die Güten sehr hoch sind und die Abweichungen mit deren Quadrat gehen), und zwar beschränken sich die Rechnungen auf den Resonanzfall. Dieser ist durch eine Resonanzfrequenz und eine Dämpfung bestimmt, das α der Feldgleichungen ist also komplex.

$$\alpha = \omega + i\Delta$$

Diese Beziehung ergibt sich rein rechnerisch auch im Verlauf der Behandlung des vollständig gefüllten Resonators.

Kreiszylindrischer Resonator mit axialer Probe

Wir haben hier zwei verschiedene Räume im Resonator. Der luftgefüllte werde in der Rechnung durch den Index o charakterisiert, der mit Probe gefüllte mit Index 1.



Es sind also zwei Sätze von Feldkomponenten zu behandeln:

in Luft		im Dielektrikum	
	$E_{\varphi o}$		$E_{\varphi 1}$
	H_{ro}		H_{r1}
	H_{zo}		H_{z1}

Das System bietet eine ganze Reihe von Bedingungen an, um die Felder näher zu bestimmen.

1. Randbedingungen. Die elektrische Tangentialkomponente wird an den Wänden und das E_φ in der Zylinderachse Null.
2. Kontinuitätsbedingungen. Die Tangentialkomponenten des elektrischen und magnetischen Feldes müssen in der Grenzfläche in beiden Räumen gleich sein.

Die einzelnen Randbedingungen:

a) für $z = 0$ ist $E_{\varphi o} = 0$ und $E_{\varphi 1} = 0$.

daraus

$$A_o \cdot e^{i\beta_o z} + B_o \cdot e^{-i\beta_o z} = 0 \; ; \; A_1 \cdot e^{i\beta_1 z} + B_1 \cdot e^{-i\beta_1 z} = 0$$

$$A_o = -B_o \qquad A_1 = -B_1$$

b) für z = l ist $E_{\varphi_0} = 0$ und $E_{\varphi_1} = 0$

daraus $A_0 \cdot e^{i\beta_0 l} + A_0 \cdot e^{-i\beta_0 l} = 0$

$$e^{i\beta_0 l} = e^{-i\beta_0 l}$$

$$\cos \beta_0 l + i \sin \beta_0 l = \cos \beta_0 l - i \sin \beta_0 l$$

$$2i \sin \beta_0 l = 0$$

aus analoger Rechnung

$$2i \sin \beta_1 l = 0$$

Also ist, mit $l = n \cdot \lambda_q/2$, $= \frac{\tilde{\pi} \cdot n}{\beta}$

$$\beta_1 = \beta_0 = \frac{2\tilde{\pi}}{\lambda_q}$$

reell. Dies kann folgendermaßen gezeigt werden:

$$\sin(\beta' - i\beta'')l = 0$$

$$\sin\beta' l \cos i\beta'' l - \cos\beta' l \cdot \sin i\beta'' l = 0$$

$$\sin\beta' l \cosh\beta'' l + i \cos\beta' l \sin h\beta'' l = 0$$

Real- und Imaginärteil müssen getrennt je Null ergeben.

$$\sin \beta' l \cosh \beta'' l = 0$$

da cosh stets $\neq 0$:

$$\sin \beta' l = 0$$

und

$$\beta' l = n \cdot \tilde{\pi}$$

Da wegen des Realteils $\beta' l \neq n \cdot \frac{\tilde{\pi}}{2}$, muß sein

$$\sinh\beta'' l = 0$$

$$\beta'' = 0$$

c) für r = a ist $E_{\varphi_0} = 0$

daraus $C_0 \cdot J_1(k_0 a) + D_0 \cdot N_1(k_0 a) = 0$

d) für r = 0 ist $E_{\varphi_1} \neq \infty$

daraus $D_1 = 0$

Daraus ergibt sich folgende Feldverteilung:

in Luft

$$E_{\varphi_0} = M\left[J_1(k_0 r) - \frac{J_1(k_0 a)}{N_1(k_0 a)} N_1(k_0 r)\right]\left(e^{i\beta z} - e^{-i\beta z}\right) \cdot e^{i\alpha t}$$

$$H_{r_0} = M \frac{\beta}{\mu_0 \alpha}\left[J_1(k_0 r) - \frac{J_1(k_0 a)}{N_1(k_0 a)} N_1(k_0 r)\right]\left(e^{i\beta z} + e^{-i\beta z}\right) \cdot e^{i\alpha t}$$

$$H_{z_0} = M \frac{i k_0}{\mu_0 \alpha}\left[J_0(k_0 r) - \frac{J_1(k_0 a)}{N_1(k_0 a)} N_0(k_0 r)\right]\left(e^{i\beta z} - e^{-i\beta z}\right) \cdot e^{i\alpha t}$$

im Dielektrikum

$$E_{\varphi_1} = N \cdot J_1(k_1 r) \cdot \left(e^{i\beta z} - e^{-i\beta z}\right) \cdot e^{i\alpha t}$$

$$H_{r_1} = N \frac{\beta}{\mu_0 \alpha} \cdot J_1(k_1 r) \cdot \left(e^{i\beta z} + e^{-i\beta z}\right) \cdot e^{i\alpha t}$$

$$H_{z_1} = N \frac{i k_1}{\mu_0 \alpha} J_0(k_1 r) \cdot \left(e^{i\beta z} - e^{-i\beta z}\right) \cdot e^{i\alpha t}$$

Die Kontinuitätsbedingungen:

e) für $r = x$ ist $E_{\varphi_0} = E_{\varphi_1}$

daraus

$$M\left[J_1(k_0 x) - \frac{J_1(k_0 a)}{N_1(k_0 a)} N_1(k_0 x)\right] = N \cdot J_1(k_1 x)$$

f) für $r = x$ ist $H_{z0} = H_{z1}$

daraus

$$k_0 M\left[J_0(k_0 x) - \frac{J_1(k_0 a)}{N_1(k_0 a)} N_0(k_0 x)\right] = k_1 N \cdot J_0(k_1 x)$$

Die Zusammenfassung ergibt eine Formel, für den Zusammenhang zwischen den komplexen Größen k_0 und k_1.

$$\frac{1}{k_0} \frac{J_1(k_0 x) - \frac{J_1(k_0 a)}{N_1(k_0 a)} N_1(k_0 x)}{J_0(k_0 x) - \frac{J_1(k_0 a)}{N_1(k_0 a)} N_0(k_0 x)} = \frac{1}{k_1} \frac{J_1(k_1 x)}{J_0(k_0 x)}$$

Aus den Bedingungen für die Lösung der allgemeinen Feldgleichungen haben wir die Beziehung gefunden die hier angewandt

für den Luftraum

$$\beta^2 = \frac{\alpha^2}{c^2} - k_0^2$$

und für den Probenraum

$$\beta^2 = \frac{\alpha^2 \varepsilon}{c^2} - k_1^2$$

ergibt.

Wie oben gezeigt, ist ß reell. α muß in beiden Räumen das gleiche sein. Daher wird k [illegible] die Maximalamplitude ist mit dem Radius ortsabhän[illegible]

Da ß reell ist, folgt

$$\mathrm{Im}\left\{\frac{\alpha^2}{c^2}\right\} - \mathrm{Im}\left\{k_0^2\right\} = 0$$

$$\mathrm{Im}\left\{\frac{\alpha^2 \varepsilon}{c^2}\right\} - \mathrm{Im}\left\{k_1^2\right\} = 0$$

Die komplexen Größen α und k werden angesetzt

$$\alpha^2 = (\omega + i\Delta)^2 = \omega^2 - \Delta^2 + 2i\Delta\omega$$

$$\alpha^2 \varepsilon = (\omega^2 - \Delta^2)\,\varepsilon' - 2\Delta\omega\varepsilon'' + i\left[2\Delta\omega\varepsilon' - (\omega^2 - \Delta^2)\,\varepsilon''\right]$$

$$k^2 = (k' + ik'')^2 = k'^2 - k''^2 + 2ik'k''$$

Damit erhält man

$$\frac{1}{c^2}\, 2\Delta\omega - 2k_0' k_0'' = 0$$

$$\frac{1}{c^2}\left[2\Delta\omega\varepsilon' - (\omega^2 - \Delta^2)\varepsilon''\right] - 2k_1' k_1'' = 0$$

Aus dem Realteil der obigen Bedingung

$$\mathrm{Re}\left\{\frac{\alpha^2}{c^2}\right\} - \mathrm{Re}\left\{k_0^2\right\} = \beta^2$$

$$\mathrm{Re}\left\{\frac{\alpha^2 \varepsilon}{c^2}\right\} - \mathrm{Re}\left\{k_1^2\right\} = \beta^2$$

ergibt sich

$$\frac{1}{c^2}(\omega^2 - \Delta^2) - k_0'^2 + k_0''^2 = \beta^2$$

$$\frac{1}{c^2}\left[(\omega^2 - \Delta^2)\varepsilon' - 2\Delta\omega\varepsilon''\right] - k_1'^2 + k_1''^2 = \beta^2$$

Durch dieses System von Gleichungen lassen sich aus ω und Q die Konstanten ε' und ε'' berechnen.

Man geht so vor:

Bestimmung von k_0' und k_0'' aus

$$k_0' \cdot k_0'' = \frac{\Delta\omega}{c^2}$$

und

$$k_0'^2 - k_0''^2 = \frac{1}{c^2}(\omega^2 - \Delta^2) - \beta^2$$

Bestimmung von k_1' und k_1'' aus

$$\frac{1}{k_0 x}\,\frac{J_1(k_0 x) - \frac{J_1(k_0 a)}{N_1(k_0 a)}\,N_1(k_0 x)}{J_0(k_0 x) - \frac{J_1(k_0 a)}{N_1(k_0 a)}\,N_0(k_0 x)} = \frac{1}{k_1 x}\,\frac{J_1(k_1 x)}{J_0(k_1 x)}$$

Bestimmung von ε' und ε'' aus

$$k_1' \cdot k_1'' = \frac{1}{2c^2}\left[2\Delta\omega\varepsilon' - (\omega^2 - \Delta^2)\varepsilon''\right]$$

und

$$k_1'^2 - k_1''^2 = \frac{1}{c^2}\left[(\omega^2 - \Delta^2)\varepsilon' - 2\Delta\omega\varepsilon''\right] - \beta^2$$

Zusammenhang zwischen den Größen Q und Δ

Der Gütefaktor eines frei schwingenden Resonanzkreises ist definiert als

$$Q = 2\pi\,\frac{\text{Energie im Dielektrikum}}{\text{Verluste im Diel. pro Periode}}$$

$$Q = 2\pi\,\frac{W_{t=0}}{W_{t=0} - W_{t=T}}$$

$$Q = 2\pi\,\frac{1}{1 - \frac{W_{t=T}}{W_{t=0}}}$$

wobei vorausgesetzt ist, daß die Dämpfung pro Periode klein ist.

Die Energie ist

$$W = \frac{1}{2}\int D_0 \cdot E_0\, d\tilde{\tau} \cdot e^{2i\omega t} \cdot e^{-2\Delta t}$$

und damit

$$Q = 2\cdot\pi\,\frac{1}{1 - e^{-\frac{4\pi a}{\omega}}}$$

Damit ist die Güte der erzwungenen Schwingung in die Dämpfungskonstante einer freien Schwingung umzurechnen.

Berücksichtigung der elektrischen Leitfähigkeit

Läßt man die Voraussetzung 1d) fallen ($\sigma = 0$), so kann man in guter Näherung die Glieder

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial E_p}{\partial t} + \sigma E_p$$

der Maxwellgleichungen zusammenfassen. Nach wie vor ist $E = E_0 \cdot e^{i(\omega + i\Delta)t}$. Damit ist nach Differentiation

$$\varepsilon \varepsilon_0 E_0 \cdot i(\omega + i\Delta) \cdot e^{i(\omega+i\Delta)t} + \sigma \cdot E_0 \cdot e^{i(\omega+i\Delta)t}$$
$$= \varepsilon_0 E_0 \left(\omega\varepsilon'' - \Delta\varepsilon' + \frac{\sigma}{\varepsilon_0} + i\left[\omega\varepsilon' - \Delta\varepsilon''\right]\right) e^{i(\omega+i\Delta)t}$$

ε' und ε'' sind von gleicher Größenordnung, Δ und ω unterscheiden sich um 4 bis 5 Zehnerpotenzen, deshalb kann man $\Delta\varepsilon'$ gegen $\omega\varepsilon'$ und $\Delta\varepsilon''$ gegen $\omega\varepsilon''$ vernachlässigen. Nach Integration resultiert

$$\varepsilon_0 E_0 \left(\varepsilon' - i\left[\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\right]\right) e^{i(\omega+i\Delta)t}$$

Das ε'', das für Stoffe mit verschwindender Leitfähigkeit berechnet worden ist, muß für Elektrolytlösungen nach

$$\varepsilon''_{\text{korr.}} = \varepsilon''_{\text{beob.}} - \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}$$

korrigiert werden, wobei alle Größen im VAms-System eingesetzt werden müssen.

Die Rechnung dieses Auswerteverfahrens wurde für eine elektronische Rechenanlage programmiert. Die Konstanten werden direkt ausgegeben.

```
'BEGIN'  'COMMENT'  HERMANN RAU,PHYSIKALISCH-CHEMISCHES INSTITUT
            TUEBINGEN,AUSWERTUNG VON  DK-MESSUNGEN IN EINEM
            MIKROWELLENHOHLRAUMRESONATOR MIT ZENTRALER PROBE.
            GESAMTPROGRAMM VOM5.7.63;



'REAL' X, Y,U,V,CR,CJ,P2,Q2,DELTA,BETA,OMEGA,CC,KK,KLR;


    'PROCEDURE' MLT(R1,J1,R2,J2,R3,J3);
            'REAL' R1,J1,R2,J2,R3,J3;
            'BEGIN' 'REAL' R33;
                    R33:=R1-R2-J1-J2;
                    J3:=R1-J2+R2-J1;
                    R3:=R33
            'END';

    'PROCEDURE' DIV(R1,J1,R2,J2,R3,J3);
            'REAL' R1,J1,R2,J2,R3,J3;
            'BEGIN' 'REAL' N;
                    N:= R2-R2+J2-J2;
                    R3:= (R1-R2+J1-J2)/(N);
                    J3:= (R2-J1-R1-J2)/(N)
            'END';



'BEGIN'



    'PROCEDURE'  BESS0(XX,YY,SS,TT);
            'VALUE' XX,YY;
            'REAL'  XX,YY,SS,TT;
            'BEGIN'  'REAL' A,B,C,D;
                     'INTEGER' N;
                A:=1;                          B:=0;
                XX:=XX/2;                      YY:=YY/2;
                SS:=1;                         TT:=0;
                N:=0;
                     MLT(XX,YY,XX,YY,C,D);
      SUM:      N:=N+1;
                     MLT((-A),(-B),(C/(N-N)),(D/(N-N)),A,B);
                SS:=SS+A;                      TT:=TT+B;
                  'IF' ABS(A) 'GREATER'10-8'THEN' 'GO TO' SUM;
                  'IF' ABS(B) 'GREATER'10-8'THEN' 'GO TO' SUM;
            'END';
```

```
'PROCEDURE'  BESS1(XX,YY,SS,TT);
        'VALUE' XX,YY;
        'REAL' YY,XX,SS,TT;
        'BEGIN'     'REAL' A,B,C,D;
                    'INTEGER' N;
              XX:=XX/2;                          YY:=YY/2;
              A:=XX;                             B:=YY;
              SS:=XX;                            TT:=YY;
              N:=0;
                 MLT(XX,YY,XX,YY,C,D);
      SUM:    N:=N+1;
                 MLT((-A),(-B),(C/(N-(N+1))),(D/(N-(N+1))),A,B);
            SS:=SS+A;                            TT:=TT+B;
              'IF' ABS(A) 'GREATER'10-8'THEN''GO TO' SUM;
              'IF' ABS(B) 'GREATER'10-8'THEN''GO TO' SUM
         'END';




'COMMENT''SEGMENT;


       'BEGIN' 'COMMENT'BERECHNUNG DER ARGUMENTE FUER ZYLINDERFUNK-
                TIONEN;

         'REAL' FM,LAENGE,K0R,K0J,CCC,KKK,GRR,GUETE,FX;

              READ(FM,GUETE,LAENGE,FX,KLR);
              KKK:=8.98784285_10-3.8317-3.8317/(3.14159265-
                                                3.14159265);
              GRR:=SQRT(KKK-LAENGE-LAENGE/(4-FX-FX-LAENGE-LAENGE
                                 -8.987548285_10));
              DELTA:=(FM-LN(1-6.28318512/(GUETE)))/(-2);
              BETA:=3.14159265/LAENGE;
              OMEGA:=6.28318512-FM;

              CC:=OMEGA-OMEGA-DELTA-DELTA;
              CCC:=CC/(8.987584285_10)-BETA-BETA;
              KK:=DELTA-OMEGA/(8.987584285_10);
              KKK:=KK-KK;
              K0R:=SQRT((CCC+SQRT(CCC-CCC+4-KKK))/2);
              K0J:=KK/(K0R);

              U:=K0R-GRR;                        V:=K0J-GRR;
              X:=K0R-KLR;                        Y:=K0J-KLR;

              PRINT(X,Y);
              PRINT(U,V);
                WRITE(''SEGMENT 1'')

       'END'    SEGMENT1;
```

```
'COMMENT' 'SEGMENT';


        'BEGIN'   'COMMENT' BERECHNUNG DER KONSTANTEN;

          'REAL'C,D,E1,F1,E2,F2,BU1,BV1,NU1,NV1,NX0,NY0,
                NX1,NY1,BX0,BY0,BX1,BY1,ZR,ZJ,NR,NJ,BR,BJ;


    'COMMENT' 'SEGMENT';


              'BEGIN'
                    'PROCEDURE'  NEU0(XXX,YYY,SSS,TTT);

        'VALUE' XXX,YYY;
        'REAL' XXX,YYY,SSS,TTT;
        'BEGIN'   'REAL'A,B,C,D,E,F,P,Q,R,SU,V,W,Z,ZZ;
                  'INTEGER'M,N;

                   BESS0(XXX,YYY,Q,R);
              XXX:=XXX/2;                YYY:=YYY/2;
              A:=1;                      B:=0;
              E:=0;                      F:=0;
              N:=0;
                   MLT(XXX,YYY,XXX,YYY,C,D);
    SUMME:    N:=N+1;
                   MLT((-A),(-B),(C/(N-N)),(D/(N-N)),A,B);
              SU:=0;

              'FOR'M:=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
               'BEGIN'  P:=1/M;
                        SU:=SU+P
               'END';

              E:=(A-SU)+E;               F:=(B-SU)+F;
                  'IF'ABS(A-SU) 'GREATER'10-8'THEN''GO TO'SUMME;
                  'IF'ABS(B-SU) 'GREATER'10-8'THEN''GO TO'SUMME;

              Z:=XXX-XXX+YYY-YYY;
              Z:=SQRT(Z);                ZZ:=YYY/(XXX);
              W:=LN(Z);                  V:=ARCTAN(ZZ);
              A:=0.577215665+W;
                   MLT(A,V,Q,R,W,V);
              SSS:=(W-E)-2/(3.14159265);
                                         TTT:=(V-F)-2/(3.14159265);

        'END';


             NEU0(X,Y,NX0,NY0);
```

```
                    MLT(C,D,NXo,NYo,E1,F1);
                    MLT(C,D,NX1,NY1,E2,F2);
               ZR:=BXo-E1;                    ZJ:=BYo-F1;
               NR:=BX1-E2;                    NJ:=BY1-F2;
                    DIV(ZR,ZJ,NR,NJ,BR,BJ);
                    MLT(BR,BJ,X,Y,CR,CJ);
                    PRINT(CR,CJ)

    'END' SEGMENT 2.3 ;


        WRITE(''SEGMENT 2'');

'END' SEGMENT 2;




'COMMENT''SEGMENT';



    'BEGIN'  'COMMENT' KOMPLEXE NULLSTELLENSUCHE;

     'REAL' Po,Qo,P1,Q1,ZR,ZJ,NR,NJ,KR,KJ,PR,PJ,EFRo,EFJo,
            EFR1,EFJ1,PN,QN;

     'PROCEDURE'  FUNK(XXXX,YYYY,SSSS,TTTT);
          'VALUE'XXXX,YYYY;
          'REAL'   XXXX,YYYY,SSSS,TTTT;

          'BEGIN' 'REAL' BoR,BoJ,B1R,B1J,BR,BJ,OMA,OPA;

                    BESSo(XXXX,YYYY,BoR,BoJ);
                    BESS1(XXXX,YYYY,B1R,B1J);
                    MLT(CR,CJ,B1R,B1J,BR,BJ);
                    DIV(BR,BJ,BoR,BoJ,OMA,OPA);
               SSSS:=OMA;                     TTTT:=OPA;
          'END';

    'PROCEDURE' TEST(A,B,C,D);
          'VALUE'A,B;
          'REAL'A,B,C,D;

          'BEGIN' 'REAL' ERo,EJo,ER1,EJ1,E,F;

                    BESSo(A,B,ERo,EJo);
                    BESS1(A,B,ER1,EJ1);
                    MLT(A,B,ERo,EJo,E,F);
                    DIV(E,F,ER1,EJ1,ERo,EJo);
               C:=ERo;                        D:=EJo;
                    PRINT(C,D);
                    WRITE(''TEST  '');
          'END';
```

```
                'FOR'QN:=0 'STEP' 1 'UNTIL' 4 'DO'
                  'BEGIN'
                        'FOR' PN:=2.5 'STEP' 0.5 'UNTIL' 5.5'DO'

          'BEGIN'

                P1:=PN;                         Q1:=QN;
                     FUNK(P1,Q1,EFR1,EFJ1);
                P2:=EFR1;                       Q2:=EFJ1;
     IT:        P0:=P1;                         Q0:=Q1;
                P1:=P2;                         Q1:=Q2;
                EFR0:=EFR1;                     EFJ0:=EFJ1;
                     FUNK(P1,Q1,EFR1,EFJ1);
                ZR:=EFR1-EFR0;                  ZJ:=EFJ1-EFJ0;
                NR:=P1-P0;                      NJ:=Q1-Q0;
                     DIV(ZR,ZJ,NR,NJ,KR,KJ);

                    'IF'KR'EQUAL'1'THEN'KR:=1+b-8;

                     MLT(KR,KJ,P1,Q1,PR,PJ);
                ZR:=EFR1-PR;                    ZJ:=EFJ1-PJ;
                NR:=1-KR;                       NJ:=-KJ;
                     DIV(ZR,ZJ,NR,NJ,P2,Q2);
                    'IF'ABS(P2-P1)'GREATER'b-8'THEN''GO TO' IT;
                    'IF'ABS(Q2-Q1)'GREATER'b-8'THEN''GO TO' IT;

                PRINT(P2,Q2);

                    'IF' ABS(P2) 'GREATER' b-4 'THEN'
                       'BEGIN'    TEST(P2,Q2,ZR,ZJ);
                                  'GO TO' ERFOLG
                       'END'

          'END'


               'END';

ERFOLG:  WRITE (''SEGMENT 3'');


'END'  SEGMENT 3;
```

```
'COMMENT''SEGMENT';


          'BEGIN' 'COMMENT' BERECHNUNG DER DK;

            'REAL' K1R,K1J,PHI,TETA,EPSR,EPSJ;
                K1R:=P2/KLR;                K1J:=Q2/KLR;
                PHI:=CC-4-DELTA-DELTA-OMEGA-OMEGA/CC;
                TETA:=8.987584285_b20-(BETA-BETA+K1R-K1R+K1J-K1J
                     -4-DELTA-OMEGA-K1R-K1J/CC);
                EPSR:=TETA/PHI;
                          EPSJ:=(2-DELTA-OMEGA-EPSR-2-8.987584285_b0
                                 K1R-K1J)/CC;
                PRINT(EPSR,EPSJ);


                WRITE(''SEGMENT4

'')
  'END'  SEGMENT4;



'END'
'END'
```

Lebenslauf

Ich wurde am 10. Oktober 1935 in Faurndau, Krs. Göppingen, geboren. Meine Eltern sind der Verwaltungsdirektor Hermann Rau und seine Frau Frida, geborene Maier. Von 1942 bis 1945 besuchte ich die Volksschule in Faurndau, vom Herbst 1945 bis 1954 das Hohenstaufengymnasium in Göppingen. Nach dem Abitur im Frühjahr 1954 begann ich in Tübingen mit dem Studium der Chemie und legte im SS 1957 die Vorprüfung ab. Anschließend ging ich für zwei Semester nach München, kehrte dann wieder nach Tübingen zurück, wo ich im November 1959 die mündliche Diplomprüfung bestand. Meine Diplomarbeit "Über die Bandenstruktur der Spektren von Azoverbindungen" machte ich im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. G. Kortüm.

Meine akademische Ausbildung auf den verschiedenen Gebieten verdanke ich folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Chemie:
Brodersen, Hellmann, Huisgen, Klages, Kortüm, Mauser, Müller, Rüdorff, Schwab, Stetter, Stuke, Wittig;

Physik und Mathematik:
Kossel, Menzel, Möllenstedt, Mühleisen, Schweizer, Zeller;

Rechtswissenschaften:
Baur, Erbe, Raiser, Steindorff;

Sonstige Fächer:
Bevilacqua (Italienisch), Biedermann (Französisch), Haas (Englisch).

Fotodruck Frau Elly HUTH Tübingen